PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 9. 1. Mai 1908. 9. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 10 am 4. Mai 1908.

INHALT.

Originalmitteilungen:

J. Elster u. H. Geitel, Über das Vorkommen von Radium *D*, *E*, *F* im gewöhnlichen Blei. S. 289.

G. A. Blanc, Über das Mengenverhältnis der zu Rom in der Atmosphäre seitens der festen Umwandlungsprodukte des Radiums einerseits und des Thoriums andrerseits erzeugten Ionen und über die daselbst im Erdreich enthaltene Menge Thorium. S. 294.

A. Gockel, Über den Gehalt der Bodenluft an radioaktiver Emanation. S. 304.

J. Danne, Über die von den Herren Sarasin und Tommasina erhaltenen Kurven der induzierten Radioaktivität. S. 306.

M. Wien, Über Erzeugung schwach gedämpfter elektrischer Schwingungen. S. 308.

L. Mandelstam, Zur Theorie der Dispersion. S. 308.

H. Kauffmann, Elektronentheorie und Valenzlehre. S. 311.

F. Pockels, Bemerkungen zur Theorie der durch äußere Einwirkung erzeugten Doppelbrechung. S. 314.

L. Schames, Über Wechselstrompermeabilität. S. 317.

P. Rohland, Über das Gesetz von Dulong-Petit. S. 318.

Besprechungen:

B. Hell, Ernst Machs Philosophie. S. 319.

A. Stöhr, Philosophie der unbelebten Materie. S. 319.

S. P. Thompson, Die dynamoelektrischen Maschinen. S. 320.

Berichtigung. S. 320.

Personalien. S. 320.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über das Vorkommen von Radium *D*, *E*, *F* im gewöhnlichen Blei.

Von J. Elster u. H. Geitel.

In einer kurzen Mitteilung[1]) in der Sektion für Physik der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden hat einer von uns über Versuche berichtet, aus denen die von vornherein schon vermutete Identität der früher von uns aus Blei und Bleisalzen abgeschiedenen radioaktiven Substanz mit *Ra F* (Polonium) hervorgeht.

Im folgenden teilen wir die Beobachtungen ausführlicher mit, die zu diesem Schlusse geführt haben, sie beziehen sich teils auf das chemische, teils auf das physikalische Verhalten jenes Produktes.

1. Das chemische Verhalten der Bleiaktivität.

Zunächst ist zu bemerken, daß das Verfahren zur Gewinnung des aktiven Stoffes seit dem letzten eingehenderen Berichte in dieser Zeitschrift[2]) nicht unwesentlich verbessert ist. Wie früher wurden große Mengen (1—2 Kilo) von Blei oder Bleisalzen in der Weise chemisch behandelt, als ob es gälte, einen etwaigen Wismutgehalt daraus zu isolieren. Sehr bequem ist diese Methode bei dem käuflichen Bleiazetat oder Chlorid. Das erstere wird nach Auflösung in Wasser (unter Zusatz von Essigsäure, um Ausscheidung von basischem Salz zu verhindern) mit Schwefelsäure bis zur Ausfällung des Bleis versetzt. Die durch Dekantieren und Auswaschen des Niederschlags erhaltene Flüssigkeit, die wesentlich Essigsäure und geringe Mengen von Bleisulfat neben etwas freier Schwefelsäure enthält, ergibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Sulfiden. Früher haben wir diesen selbst nach dem Auswaschen und Trocknen direkt zu den Untersuchungen auf Radioaktivität verwandt, da in ihm die wirksame Substanz vereinigt ist. Man kann aber die Wirkung noch bedeutend verstärken, d. h. das aktive Prinzip auf geringere Stoffmengen konzentrieren, indem man die erhaltenen Sulfide von der Hauptmasse des Bleis befreit. Zu dem Zwecke verwandelt man sie durch rauchende Salpetersäure in ein Gemisch von Nitraten und Sulfaten, filtriert von dem unlöslichen Rückstande und dampft die erhaltene, meist durch Kupfer blau gefärbte Lösung unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne ein.[1]) Der, wenn sogen. chemisch reines Bleiazetat das Ausgangsmaterial bildete, sehr geringfügige Rest von Chloriden wird mit einigen Kubikzentimetern Wasser übergossen und die Lösung mit der einen Fläche einer blanken Kupferplatte in einer flachen Schale in Berührung gebracht. Nach etwa 24stündiger Einwirkung ist die Aktivität aus der Flüssigkeit fast vollständig auf die Kupferplatte übergegangen. Nach dem Abwaschen und Trocknen kann diese direkt in die

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, diese Zeitschrift **8**, 776, 1907.

2) J. Elster u. H. Geitel, diese Zeitschrift **8**, 273, 1907.

1) Dieser erste Teil der Aufarbeitung ist, wie schon früher bemerkt, auf unsere Bitte in den absolut radiumfreien Räumen des chemischen Laboratoriums der Zuckerfabrik Wendessen bei Wolfenbüttel von Herrn Dr. H. Brunckе ausgeführt.

Ionisierungskammer des früher beschriebenen Meßapparates[1]) eingeführt werden.

Bei dem Bleichlorid des Handels ist das Verfahren fast noch einfacher. Man zieht einige Kilo davon mit heißer konzentrierter Salzsäure aus, läßt die Flüssigkeit erkalten, so daß das gelöste Bleichlorid zum größten Teil in glänzenden Flittern auskristallisiert und verdampft die von den Kristallen getrennte Säure, indem man eine unnötige Erhöhung der Temperatur des geringen Rückstandes vermeidet. Nach dem Übergießen mit wenig Wasser erhält man aus diesem wiederum eine Lösung, die sich zum Aktivieren von Kupferplatten eignet.

Am kräftigsten wirksam erwiesen sich die vermittels der Restprodukte des Bleiazetats behandelten Platten, sie hatten eine Oberfläche von 7×8 cm^2. Die Ionisierung der Luft in dem Apparat stieg nach ihrem Einbringen auf fast das 200fache der normalen an.

Legte man eine zweite Platte unmittelbar nach erfolgter Aktivierung der ersten in dieselbe Flüssigkeit ein, so zeigte diese nach gleicher Einwirkungsdauer nur Spuren von Wirksamkeit, das Präparat war anscheinend erschöpft. Aber nach Verlauf mehrerer Wochen konnte — bei den aus dem Azetat gewonnenen Produkten — wieder eine deutliche Aktivität erzielt werden. Die aus dem Chlorid hergestellten Lösungen zeigten von dieser Regenerierung nur eine Andeutung. Es mußte also im ersten Falle auch die Muttersubstanz des auf dem Kupfer sich abscheidenden aktiven Stoffes in gewisser Menge mit in die Chloride übergegangen sein, das Verhalten war dasselbe wie das einer Lösung, die neben *Ra F* auch *D* mit enthielt.

Man sieht, wie die chemischen Eigenschaften der aus dem Blei ausgezogenen aktiven Substanz gerade diejenigen sind, die erwartet werden müssen, wenn in dem Blei normalerweise Spuren von *Ra D* und folglich auch *E* und *F* vorkommen.

Nun ist es klar, daß die Menge dieser aktiven Substanz für gleiche Massen von Blei beträchtlich von dem Alter der untersuchten Probe und jedenfalls auch von ihrer Herkunft abhängen muß. Denn, wie wir schon in einer der früheren Arbeiten bemerkten[2]), wird selbst wenn man für die Halbierungskonstante des *Ra D* die wahrscheinlich zu große[3]) Zahl von 40 Jahren annimmt, in 100—120 Jahre altem Blei nur eine kaum merkliche Aktivität zu erwarten sein. Wir verdanken der Freundlichkeit des Herrn Professors E. Gerland in Clausthal ein mehrere Kilo schweres Stück über 100 Jahre alten Harzer Bleis. Einen Teil davon ließen wir zu einer Platte auswalzen, deren Ionisierungsvermögen wir mit einer gleich großen aus gewöhnlichem käuflichen Blei verglichen, ein anderer wurde in Salpetersäure gelöst und wie oben angegeben auf *Ra F* verarbeitet. In beiden Fällen war mittels unseres Apparates eine Aktivität nicht nachweisbar. Die Beweiskraft des Versuchs wäre vollkommen gewesen, wenn sich hätte feststellen lassen, daß dasselbe Blei kurz nach seiner Gewinnung aus dem Erz, also vor mehr als 100 Jahren, Aktivität gehabt hätte. Da dies nicht anging, untersuchten wir ein Stück ganz frischen Harzer Materials, das uns von der Direktion der kgl. Silberhütte zu Lautenthal im Harz als frisch aus dem Ofen gekommen in freundlichster Weise überlassen war.[1]) Aus diesem ließ sich ein unzweifelhaft aktiver Niederschlag auf Kupfer herstellen, allerdings blieb die Wirkung weit hinter derjenigen der aus dem Bleiazetat des Handels gewonnenen Präparate zurück. Sie betrug nur etwa $^1/_{150}$ davon. Es scheint daher das Harzer Blei an sich schon einen ausnahmsweise geringen Gehalt an Radiumabkömmlingen aufzuweisen (wenn man nicht annehmen will, daß in dem frischen Materiale das radioaktive Gleichgewicht zwischen *Ra D* und *F* noch nicht erreicht war). Da im Harze Uranerze nicht vorkommen, so liegt in dieser Erfahrung nichts Überraschendes, denn nur aus solchen oder anderen *Ra*-führenden Begleitern der Bleierze oder den bei der Verhüttung angewandten Zuschlagmassen kann das *Ra D* in das Blei gelangen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhange, daß wir auch an dem Harzer Bleiglanz, dem wesentlichen Bleierz, weder ein abnormes Ionisierungsvermögen gegenüber der Luft nachweisen konnten, noch auch imstande waren, irgendwelche unzweifelhaft aktiven Stoffe auf chemischem Wege daraus zu isolieren. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß das chemische Verfahren bei dem Bleiglanz wegen der Gegenwart so vieler begleitender Metalle nicht so glatt verläuft wie bei den nahezu reinen Bleisalzen des Handels.

Zusammenfassend können wir demnach sagen, daß die chemischen Eigenschaften der Bleiaktivität durchaus mit der Annahme übereinstimmen, daß das Blei schon von seiner Herkunft her einen größeren oder geringeren Gehalt an *Ra D* mit sich führt. Demnach ist auch *Ra E* und *F* stets darin enthalten; bei frisch bereiteten oder nicht über 2 Jahre altem Blei braucht die relative Menge dieser Produkte noch nicht dem radioaktiven Gleichgewicht zu

1) l. c. 276.
2) J. Elster u. H. Geitel, diese Zeitschr. **7**, 843, 1906.
3) Vgl. St. Meyer u. E. von Schweidler, Wien. Ber. **115**, Abt. IIa, 709, 1906 und Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **3**, 391, 1906.

1) Für dieses Entgegenkommen sprechen wir auch hier unseren verbindlichen Dank aus.

entsprechen. *Ra F* ist es aber besonders, das durch das chemische Verfahren isoliert und auf den Kupferplatten niedergeschlagen wird.

Von dem eigentlichen Radioblei, wie es aus dem Uranerz gewonnen wird, unterscheidet sich das gewöhnliche Blei demnach nur durch einen viel geringeren und stark wechselnden Gehalt an *Ra D*, *E* und *F*. Merkwürdig ist jedenfalls das vorzügliche Lösungsvermögen des Bleis für *Ra D*, das es anscheinend aus äußerst geringen Konzentrationen aufzunehmen vermag.

In völliger Übereinstimmung mit unsern Ergebnissen ist Herr Mc. Lennan durch vergleichende Messungen des Strahlungsvermögens verschiedener Bleisorten kürzlich zu dem Schlusse gekommen, daß eine spezifische Aktivität dem Blei als Element überhaupt nicht zukommt, sondern daß eine fremde Beimengung die abnorme Ionisierung der Luft bewirkt, die man gewöhnlich in Bleigefäßen beobachtet.[1])

Der chemische Befund wird nun durch die physikalischen Merkmale der aus dem Blei abgeschiedenen aktiven Substanz durchaus bestätigt.

2. Die Halbierungskonstante.

Bekanntlich hat *Ra F* eine Halbierungskonstante von 143 Tagen. In unserer zweiten Mitteilung hatten wir mit Vorbehalt für die Bleipräparate eine Halbierungskonstante von 100 Tagen angegeben. Der Vorbehalt gründete sich auf die wenig befriedigende Übereinstimmung der Einzelmessungen, aus denen das Resultat abgeleitet war. Wir haben deshalb, z. T. unter Benutzung der inzwischen hergestellten wirksamern Präparate, diese Bestimmungen wiederholt und zwar an drei verschiedenen Exemplaren. Das erste enthielt dasselbe Material, daß zu jener ersten Bestimmung der Halbierungskonstante gedient hatte. Durch einen unglücklichen Zufall war davon im Anfang März 1907 ein Teil durch Verstäuben verloren gegangen (es handelte sich um einen auf einem Filter gesammelten Sulfidniederschlag, der am 14. Oktober 1906 hergestellt war). Mit dem verbliebenen Reste wurde am 16. März 1907 eine vorher gummierte kreisförmige Pappscheibe überzogen. Wir bezeichnen dies Präparat im folgenden mit I, es wurde zwischen den einzelnen Messungen vor Staub und Erschütterungen geschützt in einer Schachtel aufbewahrt. Ein zweites, ebenfalls aus Sulfidniederschlägen bestehendes, war vom 10.—22. August 1907 dargestellt und wurde auf dem Stück Filtrierpapier, auf dem es gesammelt war, ausgewaschen und getrocknet und dann dauernd in einen nur für diesen Zweck eingerichteten Ionisierungsraum mit besonderem aufgesetzten Elektroskope gebracht. In diesem verblieb es ohne Änderung seiner Lage während der ganzen Beobachtungsdauer, das Elektroskop konnte jedesmal von außen geladen werden, ohne daß eine Lufterneuerung in dem Ionisierungsraume eintrat. (Präp. II.)

Schließlich war am 7. September 1907 eine Kupferplatte in der oben angegebenen Weise mit einem aktiven Überzuge versehen, das so erhaltene Präparat III war von allen das bei weitem kräftigste. Zur Bestimmung der Aktivität von I und III diente der schon erwähnte in unserer zweiten Mitteilung beschriebene Apparat, aus dem das Drahtnetz *D* entfernt wurde.

Es ergaben sich nun die folgenden Resultate:

Präparat I.

(Hergestellt am 14. Oktober 1906.)

Datum:	16. März 1907	29. Aug. 1907	5. Sept. 1907	28. Dez. 1907	8. März 1908
Aktivität beob.:	29,3	13,2	9,1	7,6	4,9
Aktivität ber.:		13,1	9,4	7,3	5,2

Präparat II.

(Hergestellt vom 10.—22. August 1907.)

Datum:	28. Aug. 1907	8. Oktbr. 1907	30. Dezbr. 1907	21. Febr. 1908
Aktivität beob.:	36,7	29,4	19,0	13,8
Aktivität ber.:		30,1	20,1	15,6

Präparat III.

(Hergestellt am 7. September 1907.)

Datum:	7. Septbr. 1907	30. Oktbr. 1907	30. Dezbr. 1907	8. März 1908
Aktivität beob.:	543,2	397,4	295,5	210,1
Aktivität ber. (a):		420,1	312,6	223,7
Aktivität ber. (b):			296,1	211,6

Die unter beob. aufgeführten Zahlen bezeichnen die am Elektroskope gemessenen Voltabnahmen auf die Stunde berechnet und von der „natürlichen" Ionisierung der Luft im Apparat befreit. Die als ber. angegebenen wurden aus der Formel $\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 \, e^{-\alpha t}$ bestimmt unter Zugrundelegung des Wertes $\alpha = \frac{\lg 2}{143 \lg e}$ und unter Zählung der Zeit t nach Tagen als Einheit. $\mathcal{J}_0$ bedeutet im allgemeinen die ersten der beobachteten Aktivitäten, von dem zugehörigen Datum an ist die Zeit t gezählt. Nur bei Präparat III ist eine Parallelrechnung beigefügt, in der nicht der unmittelbar nach Herstellung des Präparats beobachtete Betrag der Aktivität (543,2), sondern erst der folgende (397,4) als Anfangswert für die beiden letzten Messungen betrachtet wurde.

Man erkennt, daß in den Reihen I und II, bei denen eine gewisse Zeit (im ersten Falle von fast einem halben Jahr, im zweiten von 6 Tagen) zwischen der Herstellung des Präpa-

1) Mc. Lennan, Phil. Mag. 12, 760, 1907.

rats und der ersten Beobachtung verflossen war, die aus dem Anfangswerte berechneten Zahlen sich den beobachteten recht gut anschließen.

Bei dem weit wirksameren Präparat III liegen die Abweichungen, wenn man wiederum als $\%_0$ die erste, in diesem Falle sofort nach der Herstellung gemessene Aktivität in die Rechnung einführt, obgleich sie prozentual nicht größer sind, wie in Reihe I und II, doch jenseits der Fehlergrenzen der Meßmethode. Legt man dagegen die zweite Beobachtung (397,4) als Anfangswert zugrunde, so ergeben sich die beiden letzten fast genau entsprechend der Halbierungskonstante von 143 Tagen. Dies Verhalten wird sofort verständlich durch die Annahme, daß neben *Ra F* sich auch eine geringe Menge des schnell abklingenden *Ra E* mit auf dem Kupfer niedergeschlagen hatte, wodurch die Abklingung der Aktivität in der ersten Zeit größer als für reines *Ra F* ausfallen mußte.

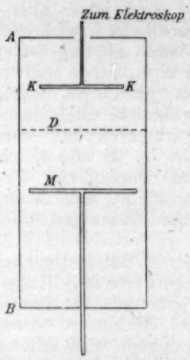
Hiernach darf wohl als erwiesen gelten, daß die aus Blei abgeschiedenen aktiven Massen eine Halbierungskonstante zeigen, die von der des *Ra F* nicht zu unterscheiden ist.

3. Der Ionisierungsbereich der α-Strahlen.

In den früheren Mitteilungen war in Übereinstimmung mit dem Befunde anderer Beobachter schon die Angabe gemacht, daß beim Blei wahrscheinlich eine fast reine α-Strahlung vorliegt. Ein direkter Beweis für diese Behauptung durch die magnetische Ablenkung dürfte bei der Natur der Präparate, in denen eine schwache Aktivität über eine große Fläche ausgebreitet ist, nicht leicht zu erbringen sein. Jedenfalls hat man es mit einer leicht absorbierbaren Strahlung zu tun. Ein Kartonblatt, auf eines der aktivierten Kupferbleche gelegt, hebt die Wirkung völlig auf. Schichtet man, um zu einer vergleichbaren Bestimmung zu gelangen, feinste Aluminiumfolie Blatt für Blatt auf ein solches Blech, so bleibt die Wirkung noch eben merklich bei einer Gesamtdicke des durchstrahlten Metalls von etwa 0,012 cm. Geht man über diese hinaus, so ist es wegen der etwas schwankenden Natur der spontanen Ionisierung der Luft nicht mehr möglich, mit Sicherheit eine Wirkung zu konstatieren.

Wir haben nun zur Ergänzung unserer früheren Messungen uns bemüht, die Reichweite der Strahlung in Luft, so genau es anging, zu bestimmen. Wir erinnern kurz an die damals benutzte Methode.

Der zylindrische Ionisierungsraum *AB* ist durch ein zu seiner Achse senkrechtes Drahtnetz *D* in zwei Kammern geteilt. Die obere enthält in unveränderlichem Abstande vom



Drahtnetz die Platte *K*, die mit dem Elektroskop in Verbindung steht, die untere eine zum Drahtnetz parallele Scheibe *M*, die in beliebigen, genau meßbaren Entfernungen von dem letzteren eingestellt werden kann. Auf ihr wird die zu prüfende Substanz in einer dünnen, möglichst gleichförmigen Schicht auf einer Papierunterlage ausgebreitet, eine aktivierte Kupferplatte dagegen wird ohne weiteres auf die Scheibe gelegt. Die Platte *K* und das Elektroskop werden zu einer Spannung aufgeladen, die hinreicht, in der oberen Kammer Sättigungsstrom zu sichern, alle übrigen Teile des Apparates sind zur Erde abgeleitet. Steht die mit der aktiven Substanz belegte Scheibe *M* dem Drahtnetz bis auf 1 cm nahe, so beobachtet man einen sehr deutlichen Spannungsabfall am Elektroskop in der Zeiteinheit, der um so geringer wird, je weiter man durch Senken von *M* die Substanz von dem Drahtnetz entfernt. Wir haben seinerzeit mehrere Messungsreihen dieser Art mitgeteilt, aus denen hervorging, daß nach Überschreitung eines Abstandes von 4 cm zwischen Scheibe und Drahtnetz der Spannungsabfall am Elektroskop von der Entfernung unabhängig wurde. Er blieb dabei auch für den größten erreichbaren Abstand immer noch um einen allerdings sehr kleinen Betrag höher als derjenige, den man in gleicher Zeit bei Abwesenheit des Präparats beobachtete. Wir führten diese Erscheinung auf die Diffusion von Ionen aus der unteren Kammer in die obere zurück, nahmen also an, daß sie mit einem Eindringen von Strahlen in die letztere nichts mehr zu tun habe und schlossen aus den Versuchen, daß von dem Präparat eine Strahlung vom Ionisierungsbereich von 4 cm ausgehe. Daß in der Tat die Diffusion von Ionen in der angenommenen Weise stattfindet, haben wir inzwischen nachgewiesen, indem wir unterhalb des Drahtnetzes *D* in einer Entfernung von 2 mm ein zweites isoliertes parallel zum ersten

einfügten, und durch Anlegen einer konstanten Potentialdifferenz von 20—30 Volt zwischen beiden ein elektrisches Feld herstellten. Hierdurch wird erreicht, daß die aus der untern Kammer nach oben diffundierenden Ionen in jenem Felde abgefangen werden, von einem bestimmten Abstande des Präparates von diesem Drahtnetzkondensator an hört jetzt die Ionisierung in der oberen Kammer — abgesehen von dem nicht zu beseitigenden spontanen Verlust — ganz auf.

An Stelle der so beseitigten Störung tritt aber eine andere auf, die in der sogenannten „Käfigwirkung" ihren Grund hat. Der Abstand, in dem jene Ionisierung erlischt, ist jetzt abhängig von der Feldrichtung zwischen den Drahtnetzplatten. Die zwischen diesen Platten erzeugten, wie die einwandernden Ionen werden in dem elektrischen Felde getrennt und dringen zu einem geringen Bruchteil durch die Maschen der Netze hindurch. Ist das Feld zwischen den Netzen dem in der oberen Kammer gleichgerichtet, so wird die Ladung der Platte K schneller neutralisiert als bei entgegengesetzter Feldrichtung.[1])

Es ist daher auch bei dieser Methode nur eine Einschließung des Ionisierungsbereiches der Strahlen in gewisse Grenzen möglich. Wir fanden so, daß bei gleichgerichteten Feldern die Entstehung von Ionen in der oberen Kammer noch bei 4 cm Abstand, bei entgegengesetzten dagegen erst bei 3 cm merklich war.

Aber auch nach Beseitigung dieses Fehlers würde der Methode eine Unsicherheit anhaften, sie liegt in der starken Ungleichförmigkeit der Ionisierung begründet, die in dem Luftraum zwischen zwei Platten durch eine auf der einen ausgebreitete α-strahlende Substanz bewirkt wird. In unmittelbarer Nähe der letzteren ist die Ionisierung in der Volumeinheit der Luft am stärksten und kommt in weiteren Abständen dem Wert Null schon sehr nahe, bevor noch der Ionisierungsbereich der Strahlen erreicht ist. Dies Verhalten erklärt sich leicht einmal aus der allseitigen Strahlung, die von jedem Punkte der aktiven Masse ausgeht, andererseits aus der Begrenztheit des Ionisierungsbereichs, der für solche Strahlen, die aus wachsenden Tiefen der Substanz kommen, immer kürzer wird. So kommt es, daß die Strahlendichtigkeit an der Oberfläche ein Maximum hat und äußerst schnell mit zunehmender Entfernung kleiner wird.

1) Um die ohnehin schwachen Wirkungen nicht noch mehr zu verringern, mußten wir davon absehen, noch ein drittes, geerdetes Drahtnetz unterhalb des zweiten geladenen anzubringen. Es wäre dies eigentlich notwendig gewesen, um den unteren Teil des zylindrischen Raumes frei von elektrischen Kräften zu halten.

Von Herrn N. R. Campbell[1]) ist rechnungsmäßig für verschiedene Ionisierungsbereiche von 6—10 cm die Ionisierung der Luft zwischen zwei Platten bestimmt worden, deren eine mit aktiver (α-strahlender) Masse belegt und deren Abstand variabel ist. Wenden wir diese Rechnungen auf unsern Fall an und setzen wir außerdem voraus, daß das Drahtnetz D selbst keine Absorption von Strahlen bewirkt, so würde beispielsweise die Ionisierung innerhalb der oberen Kammer bei einem Ionisierungsbereich der Strahlen von 6 cm und einem Abstande der Platte M vom Drahtnetz gleich 5 cm noch nicht ein Prozent, bei 4 cm Abstand noch nicht drei Prozent des Betrages der Gesamtionisierung ausmachen. Herr Campbell hatte die große Freundlichkeit, uns auf diese Rechnungen brieflich hinzuweisen; man erkennt, daß in der Tat die Bestimmung des Ionisierungsbereichs nach dieser Methode bei schwachen Präparaten sehr unsicher wird. Selbst bei den stärkstwirkenden Kupferblechen liegt ein Prozent der Gesamtionisierung noch unterhalb des durch die normale Leitfähigkeit der Luft bedingten Betrages.

Dieselbe mangelhafte Schärfe in der Bestimmung des Ionisierungsbereiches würde auch hervortreten, wenn man als absorbierendes Mittel nicht Luft, sondern Metallblätter verwendete. Die oben angegebene Schichtdicke von 0,012 cm Aluminium als Reichweite der Strahlen in jenem Metall (etwa 2 cm Luft entsprechend) ist demnach auch als zu klein anzusehen.

Wir haben nun, um zu etwas genaueren Werten zu gelangen, nach der schon von Bragg und Kleeman benutzten Methode durch ein System von Kupferröhren, die zur strahlenden Fläche senkrecht stehen, die seitlichen Strahlen von vornherein ausgeschlossen. Die Röhrensysteme waren aus dünnem Kupferwellblech durch spiraliges Aufwickeln hergestellt, sie bildeten flache Scheiben, die man am einfachsten mit leeren, beiderseits offenen Honigwaben vergleichen kann. Wir benutzten zwei solcher Scheiben, bei der einen betrug die Dicke, d. h. die Länge der Röhren, 2,5 cm, bei der andern 1 cm.

Legte man die erstere auf die aktive Schicht, die auf der Platte M ausgebreitet war, während das Drahtnetz D entfernt wurde, so war bei allen Präparaten mit Ausnahme der aktivierten Kupferbleche überhaupt keine Ionisierung mehr bemerkbar, die die normale überstieg, ein fernerer Beleg dafür, wie gering die zur Oberfläche normal gerichtete Strahlung im Vergleich zu dem Gesamtbetrage ist. Bei den Kupferblechen dagegen blieb eine eben noch meßbare Wirkung übrig, selbst wenn die beiden

1) N. R. Campbell, Phil. Mag. II, 216, 1906.

Waben aufeinander gesetzt wurden, die Röhrenlänge also 3,5 cm betrug. Entfernten wir nun die Waben durch zwischengelegte Holzstückchen um 1 cm voneinander, so daß die gesamte von den Strahlen durchlaufene Strecke auf 4,5 cm stieg, so konnten wir auch bei der längsten Beobachtungsdauer keine Wirkung mehr wahrnehmen. Bei jeder Messung wurde eine Kontrollbeobachtung in der Weise eingeschaltet, daß die aktive Kupferplatte entweder entfernt oder mit einer inaktiven bedeckt war. So ergab sich jedesmal der Betrag der natürlichen Ionisierung und zugleich wurde der Einfluß der Kapazitätsänderungen unschädlich gemacht, die bei weggenommenem Drahtnetz *D* mit dem Einführen der Kupferwaben in den Apparat verbunden waren.

Auch diese Versuche haben demnach keinen Anhaltspunkt dafür ergeben, daß der Strahlung der Bleipräparate ein den Betrag von 4 cm übersteigender Ionisierungsbereich zugeschrieben werden darf, vielmehr spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, daß er etwas weniger als 4 cm beträgt und mit dem des *Ra F* zusammenfällt.

Stellt man dies Ergebnis mit dem chemischen Verhalten der Bleiaktivität und mit ihrem zeitlichen Abfall zusammen, so wird man dem Schlusse nicht ausweichen können, daß die aus gewöhnlichem Blei abgeschiedenen aktiven Präparate, und daher auch das Ausgangsmaterial selbst, ihr Strahlungsvermögen den langlebigen Produkten der Radiumreihe, insbesondere dem *Ra F* verdanken.

Wenn somit keine Veranlassung mehr vorliegt, dem Blei eine spezifische Radioaktivität zuzuschreiben, so entfällt damit eines der wesentlichen Argumente für die Annahme einer allgemeinen Radioaktivität der Materie. Es bleibt von sicher konstatierten Tatsachen nur noch die durchdringende schwache Strahlung übrig, die vom Kalium und Rubidium in allen ihren Verbindungen ausgeht, deren Entdeckung man Herrn N. R. Campbell verdankt. Man könnte daran denken, daß auch hier ein radioaktiver Begleiter im Spiele ist, der in seinem chemischen Verhalten jenen beiden nahe verwandten Alkalimetallen in analoger Weise nahesteht, wie das *Ra D* dem Blei, doch sprechen gewisse Seiten der experimentell nicht leicht zu behandelnden Erscheinung mehr gegen als für eine solche Annahme.

Mit dem Ausdruck des Dankes bemerken wir, daß die Kosten dieser Untersuchung wiederum aus Mitteln bestritten sind, die uns die Jagor-Stiftung in Berlin gewährt hat.

Wolfenbüttel im März 1908.

(Eingegangen 18. März 1908.)

Über das Mengenverhältnis der zu Rom in der Atmosphäre seitens der festen Umwandlungsprodukte des Radiums einerseits und des Thoriums andrerseits erzeugten Ionen und über die daselbst im Erdreich enthaltene Menge Thorium.

Von G. A. Blanc.

I. Elster und Geitel[1]) haben bekanntlich gezeigt, daß ein Körper, der eine Zeitlang mit negativer Ladung der freien Luft ausgesetzt gewesen ist, ähnliche Erscheinungen induzierter Aktivität aufweist, wie man sie an solchen Körpern beobachtet, welche bei Gegenwart der Emanation eines radioaktiven Stoffes aufbewahrt gewesen sind.

Später haben dann Rutherford und Allan[2]) zu Montreal in Canada das Abklingungsgesetz dieser Aktivität bestimmt. Dabei haben sie denn gefunden, daß der Entaktivierungsvorgang annäherungsweise nach einem Exponentialgesetz verlief, und zwar sank die Aktivität in ungefähr 45 Minuten auf die Hälfte. Nach diesen Forschern erwies sich dieses Entaktivierungsgesetz als unabhängig nicht nur von der Natur des Metalls, aus dem der Draht besteht, sondern — innerhalb gewisser Grenzen — auch von dem Werte des negativen Potentials, zu welchem der Draht aufgeladen worden ist, sowie auch von der Dauer der Aktivierung. Rutherford und Allan führten die von ihnen beobachteten Erscheinungen, welche dann späterhin durch weitere Versuche von Allan allein ihre Bestätigung erhalten haben, auf die Anwesenheit von Radiumemanation in der Atmosphäre zurück.

Sella[3]) hat andrerseits die induzierte Aktivität untersucht, welche sich auf einer Metallplatte zeigt, die zu Rom der elektrischen Ausströmung in freier Luft ausgesetzt gewesen ist. Dabei konnte er dann beobachten, daß diese induzierte Aktivität merklich wuchs, wenn die Dauer der Ausströmung um einige Stunden verlängert wurde. Diese Beobachtung stimmt nun, wie wir alsbald sehen werden, schlecht mit der Hypothese überein, nach welcher die Anwesenheit von Radiumemanation in der Atmosphäre die einzige Ursache der beobachteten Erscheinungen sein soll.

Später fand Bumstead[4]) an einem Draht, der zu New Haven, Connecticut, in freier Luft aktiviert worden war, daß in einigen Fällen auf die schnelle Abnahme der induzierten Aktivität, die nach dem Radiumtypus verlief, eine Periode folgte, während welcher diese Aktivität nur sehr langsam nach einem Gesetz sank,

1) Diese Zeitschr. **2**, 590, 1901.
2) Phil. Mag., Dez. 1902.
3) Lincei. Rend. **11**, 1902.
4) Sill. Journ., Juli 1904.

welches dem bei der induzierten Thoriumaktivität beobachteten analog ist. Bumstead beobachtete ferner, daß bei zwölfstündiger Aktivierungsdauer die induzierte Aktivität vom Thoriumtypus sich bis auf 15 v. H. der gesamten anfänglichen Aktivität belaufen konnte.

Bald danach stellte Dadourian[1]) am gleichen Orte fest, daß die dem Boden entnommene Luft zu teilweise ähnlichen Erscheinungen induzierter Aktivität Anlaß gab, wie sie von den Thoriumsalzen hervorgerufen werden.

Schließlich hat Burbank[2]), zunächst in Göttingen und dann später in Washington, eine Erscheinung festzustellen vermocht, die der von Bumstead beobachteten analog ist, und Gockel[3]) hat dann kürzlich nachgewiesen, daß man bei langer Expositionsdauer eines Drahtes an freier Luft auf dem Brienzer Rothorn (2300 m) neben der Aktivierung vom Radiumtypus eine Aktivierung vom Thoriumtypus erhält.

Andrerseits hat Eve die Frage nach der Ionisierung der Atmosphäre eingehend untersucht und gelangt zu dem Schluß, daß die beobachteten Erscheinungen, wenn nicht ausschließlich, so doch mindestens zum größten Teil, auf die Gegenwart von Emanation des Radiums und seiner weiteren Umwandlungsprodukte zurückzuführen sind. Bei dieser Gelegenheit sei daran erinnert, daß Rutherford in der zweiten Auflage seines Buches „Radioactivity" die Ansicht zum Ausdruck gebracht hat, daß die induzierte Aktivität vom Thoriumtypus, die man in der Atmosphäre beobachten kann, überaus klein sein muß, weil nämlich die Thoriumemanation, im Gegensatz zu der des Radiums, zu schnell zerfällt, als daß die Mengen von ihr, die aus dem Boden entbunden werden können, fähig wären, wahrnehmbare Erscheinungen induzierter Aktivität hervorzubringen.[4])

Bei dem großen Interesse, welches diese Fragen für sich in Anspruch nehmen, schien es mir nicht uninteressant, unter möglichst günstigen Verhältnissen Versuche zu dem Zweck anzustellen, um zu entscheiden, ob sich, wenigstens sofern Rom in Frage kommt, auf Körpern, die der freien Luft ausgesetzt gewesen sind, eine induzierte Aktivität vom Thoriumtypus zeigt, und um gegebenenfalls zu bestimmen, in welchem Verhältnis sie sich gegenüber der induzierten Aktivität vom Radiumtypus zeigt. Daraus ließe sich dann vielleicht das Mengenverhältnis ableiten, in welchem die Umwandlungsprodukte des Thoriums und die des Radiums in der Atmosphäre vorhanden sind.

1) Sill. Journ., Jan. 1905.
2) Diese Zeitschr. **6**, 436, 1905. — Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity, 1906.
3) Diese Zeitschr. **8**, 701, 1907.
4) Radioactivity, 2. Aufl., S. 523.

Schon bei den ersten Versuchen, die während des Winters 1905—1906 ausgeführt wurden, konnte ich mich davon überzeugen, daß die Antwort auf die erste dieser Fragen in bejahendem Sinne gegeben werden mußte. Ich teilte damals einige der von mir erhaltenen Ergebnisse auf dem Kongreß der Società Italiana di Fisica mit, der im April 1906 zu Rom abgehalten wurde.

In der jetzt vorliegenden Mitteilung will ich über die Versuche berichten, welche ich in der Absicht unternommen habe, zu bestimmen, welchen Anteil an der Erzeugung der Ionen in der Atmosphäre die Umwandlungsprodukte der Thoriumfamilie im Verhältnis zu denen der Radiumfamilie haben.[1])

II. Die Intensität der induzierten Aktivität, die sich auf einem Körper zeigt, welcher der Emanation des Radiums und des Thoriums ausgesetzt gewesen ist, wächst bekanntlich mit wachsender Expositionsdauer, und zwar so lange, bis sie nach einer gewissen Zeit einen Wert erreicht, den man praktisch als einen Höchstwert ansehen kann. Diese Erscheinung läßt sich bekanntlich leicht erklären, wenn man bedenkt, daß sich in jedem Augenblick auf dem mit der Emanation in Berührung befindlichen Körper neues radioaktives Material absetzt, welches allmählich aus der Emanation selbst hervorgebracht wird, und daß der stationäre Zustand, oder, wie man gewöhnlich sagt, der Zustand des radioaktiven Gleichgewichts, gerade dann eintritt, wenn die Aktivitätsabnahme des bereits abgeschiedenen Materials in jedem Augenblick merklich durch die Abscheidung neuen aktiven Materials ausgeglichen wird.

Bezeichnen wir mit a die Anzahl der zur Zeit t auf dem zu aktivierenden Körper vorhandenen Atome radioaktiven Materials, mit $\varkappa$ die Anzahl solcher Atome, die sich in der Zeiteinheit an ihm niederschlägt, mit λ die für das betreffende aktive Material charakteristische Zerfallskonstante, so können wir schreiben:

$$\frac{da}{dt} = \varkappa - \lambda a, \qquad (1)$$

und daraus erhalten wir:

$$a = \frac{\varkappa}{\lambda}\,(1 - e^{-\lambda t}),$$

wenn wir die Zeiten von dem Augenblick aus zählen, in welchem die Abscheidung des radioaktiven Materials auf dem Draht beginnt. Der Endwert von a wird demnach durch $\frac{\varkappa}{\lambda}$ gegeben sein, und der Betrag von 99 v. H. des Endwertes, den man praktisch als den Höchstwert

1) Eine vorläufige Mitteilung über diese Untersuchungen habe ich im Februarheft des Jahrgangs 1907 des Philosophical Magazine veröffentlicht.

ansehen kann, wird nach einer Zeit erreicht werden, welche durch die Gleichung

$$e^{-\lambda t} = 100$$

gegeben ist. Das bedeutet, daß die zur Erreichung des Endwertes der induzierten Aktivität praktisch erforderlichen Zeiten für zwei verschiedene radioaktive Materialien den Zerfallskonstanten dieser Materialien umgekehrt proportional sind.

Halten wir uns daher gegenwärtig, daß bei der induzierten Radiumaktivität das Produkt Radium *C* mit seiner Zerfallskonstante ($\lambda = 4{,}13 \cdot 10^{-4}$) die Hauptrolle spielt, während bei der induzierten Thoriumaktivität das Produkt Thorium *A* mit der Zerfallskonstante ($\lambda = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$) vorwiegend in Frage kommt, so erhalten wir für die Zeit, welche erforderlich ist, um 99 v. H. des Höchstwertes der Aktivität zu erreichen,

für Radium: $t = 3{,}1$ Stunden,
für Thorium: $t = 73{,}5$ Stunden.

Läßt man also einen Körper zusammen mit einem Gemisch von Radium- und Thoriumemanation von konstantem Mengenverhältnis — wie man es beispielsweise erhalten könnte, wenn man unter eine Glocke ein Radiumpräparat und ein Thoriumpräparat brächte —, so wird die induzierte Radiumaktivität $^{99}/_{100}$ ihres Höchstwertes nach 3,1 Stunden erreicht haben; um hingegen das entsprechende Ergebnis für die induzierte Thoriumaktivität zu erreichen, wird man die Expositionsdauer bis auf 73,5 Stunden verlängern müssen.

Unter Anwendung dieser Überlegungsweise auf den Fall der Atmosphäre habe ich — wenngleich sich über die relative Konstanz der in ihr enthaltenen Emanationsmengen noch nichts Genaues aussagen läßt — versucht, auf einem der freien Luft ausgesetzten negativ geladenen Drahte die beiden oben genannten Arten induzierter Aktivität in bestimmtem Verhältnis zu erhalten.[1])

Die erste Bedingung für die Erreichung brauchbarer Resultate war, so zu verfahren, daß die dem zu aktivierenden Draht mitgeteilte Ladung während der ganzen Aktivierungsdauer nahezu konstant gehalten wurde. Zu diesem Zwecke verzichtete ich auf die Verwendung sehr hoher Potentiale und benutzte eine Akkumulatorenbatterie von 240 kleinen Elementen, deren positiver Pol zur Erde abgeleitet war, während der negative mit dem Drahte verbunden war. Die Konstanz der Ladung wurde mittels eines Aluminiumblattelektroskops kontrolliert.

Ein Messingdraht von 0,8 mm Durchmesser und 12 m Länge wurde also auf einer Plattform im ersten Stockwerk des Physikalischen Instituts, ungefähr 6 m über dem Erdboden der freien Luft ausgesetzt. Er wurde dabei von Isolatoren aus Schwefel getragen, die so konstruiert waren, daß die Einflüsse der Feuchtigkeit nicht zu spüren waren. Nach Ablauf der Aktivierungszeit wurde der Draht schnell auf einen Metallrahmen aufgewickelt und in einen Zerstreuungsapparat gebracht, der dem von Eve bei seinen Untersuchungen über die atmosphärische Radioaktivität benutzten analog war. Dieser Zerstreuungsapparat war mit einem Aluminiumblattelektroskop verbunden, welches mittels eines Okularmikrometers abgelesen wurde. Mit den Ablesungen wurde 5 Minuten nach Beendigung der Aktivierung begonnen, das heißt 5 Minuten nach dem Augenblick, in welchem die Verbindung zwischen dem Draht und dem negativen Pol der Akkumulatorenbatterie aufgehoben worden war. Durch Extrapolation konnte dann leicht mit hinreichender Genauigkeit der Wert der Aktivität in diesem Augenblick bestimmt werden. Die Entaktivierungskurven, welche einigen meiner Versuche entsprechen, sind in Fig. 1 dargestellt. Um eine Vergleichung der Werte der Aktivität untereinander zu ermöglichen, habe ich mit 100 den Wert der Anfangsaktivität bezeichnet, welche der Draht nach einer der Expositionen, und zwar nach der dreistündigen vom 10. Februar 1907, aufwies. Die Kurven I, II und III beziehen sich auf Versuche, bei denen der Draht bzw. 3, 3,1 und 3,5 Stunden am 10. Februar, 30. Januar und 25. Februar 1907 der Luft ausgesetzt worden war. Diese Kurven zeigen den allgemeinen Verlauf der Entaktivierung bei kurzen Expositionszeiten. Man sieht leicht, daß der Verlauf des Entaktivierungsvorganges während der ersten Stunden den gleichen Typus zeigt, welchen auch Rutherford und Allan bei einem Draht beobachtet hatten, welcher wenige Stunden hindurch zu Montreal an der freien Luft aktiviert worden war: Die Aktivität vermindert sich nämlich in einem Zeitraum, der zwischen 45 und 55 Minuten schwanken kann, auf die Hälfte; danach aber wird der Entaktivierungsvorgang immer langsamer, bis die Kurve schließlich einen Verlauf annimmt, den man als dem ganz reinen Thoriumtypus angehörig bezeichnen kann, wenn die Aktivität vom Radiumtypus auf einen zu vernachlässigenden Betrag herabgegangen ist.

Man wird somit offenbar aus dem Wert der Aktivität, den der Draht aufweist, wenn man die von den Produkten der Radiumfamilie ausgehenden Wirkungen als zu vernachlässigen be-

1) Bei der vorliegenden Arbeit habe ich mich nicht darum gekümmert, nachzuforschen, welchen Anteil die Umwandlungsprodukte der Aktiniumemanation an den untersuchten Erscheinungen haben könnten; in Anbetracht der Ähnlichkeit zwischen der Zerfallskonstante von Aktinium *A* und der von Radium *C* ist es klar, daß man bei diesen Versuchen eine etwa vorhandene induzierte Aktivität vom Aktiniumtypus als vereinigt mit dem ansehen kann, was wir als Aktivität vom Radiumtypus bezeichnen.

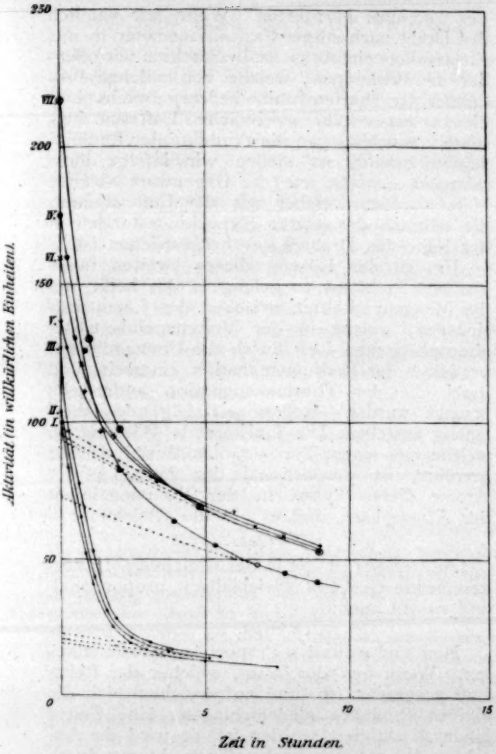


Fig. 1.

trachten kann, unter Berücksichtigung der Zerfallskonstante des Thorium *A* leicht den Anfangswert der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus ableiten können, der unmittelbar nach Beendigung der Aktivierung geherrscht haben muß. Diese Werte werden in der Fig. 1 durch die Punkte bezeichnet, in denen die punktierten Kurvenzüge, welche die Entaktivierungskurven für die Thoriumaktivität vervollständigen, die Ordinatenachse schneiden. Wenn man berücksichtigt, daß die Versuche an schönen Tagen angestellt worden sind, an denen der Barometerstand verhältnismäßig beständig in der Gegend des Normalstandes blieb, so darf man behaupten, daß unter diesen Verhältnissen 15 bis 20 v. H. der gesamten anfänglichen Aktivität, welche der Draht nach Expositionszeiten von 3 bis zu $3\frac{1}{2}$ Stunden aufwies, von Umwandlungsprodukten des Thoriums herrühren.

Kurve IV stellt den Entaktivierungsvorgang bei einem Drahte dar, welcher 24 Stunden lang der Luft ausgesetzt gewesen war, und zwar vom Morgen des 12. Juni 1907 bis zum 13. Juni früh; während dieser Expositionszeit war das Wetter schön und der Wind schwach. Für diesen Fall kann man behaupten, daß etwas mehr als 40 v. H. der Anfangsaktivität vom Thoriumtypus gewesen sind.

Die Kurven V, VI und VII endlich zeigen, was man erhält, wenn man die Aktivierungszeit auf drei Tage ausdehnt. Diese Kurven (V, VI und VII) wurden nämlich nach dreitägiger Expositionsdauer erhalten, und zwar stellen die Kurven V und VII gerade die beiden Fälle dar, in denen ich den größten und den kleinsten Anteil der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus erhalten habe. Man sieht also, daß unter diesen Verhältnissen die induzierte Aktivität dieses Typus 40 bis 75 v. H. der gesamten Aktivität ausmacht, welche der Draht unmittelbar nach Beendigung der Aktivierung besitzt.

III. Nach all meinen Beobachtungen zusammengenommen scheint es, daß der Anteil der induzierten Aktivität vom Radiumtypus mit abnehmendem Barometerdruck wächst, was übrigens auch von anderen Forschern beobachtet worden ist. Was übrigens sehr merkwürdig ist, das ist die Konstanz der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus, welche durchaus in scharfem Gegensatz zu der beträchtlichen Veränderlichkeit der induzierten Aktivität vom Radiumtypus steht. Betrachtet man nämlich die Kurven V und VII, so sieht man folgendes: In der ersteren wird die gesamte anfängliche Aktivität durch die Zahl 137,0 und die vom Thoriumtypus durch 97,8 dargestellt; das ergibt für den Anfangswert der Aktivität vom Radiumtypus die Zahl 39,2. In der Kurve VII hingegen beträgt die gesamte anfängliche Aktivität 217,6 und die vom Thoriumtypus 95,0; das ergibt für die vom Radiumtypus den Wert 122,6.

Die Erklärung für die verhältnismäßige Konstanz der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus, welche in so scharfem Gegensatz zu der bereits von anderer Seite festgestellten Veränderlichkeit der induzierten Aktivität vom Radiumtypus steht, muß man vermutlich in folgender Überlegung suchen: Aus dem Erdboden werden fortgesetzt Radiumemanation und Thoremanation, und nur diese, entbunden. Ihre späteren festen Umwandlungsprodukte können nämlich nicht in merklichen Mengen aus dem Boden entweichen, da sie ja das Bestreben haben, sich an die festen Körper anzuheften, in deren Umgebung sie sich gerade befinden. Die Radiumemanation nun kann wegen ihres langsamen Zerfalls — ihre charakteristische Periode beträgt ungefähr 4 Tage — aus verhältnismäßig großen Bodentiefen herauskommen und in die hochgelegenen Schichten der Atmosphäre diffundieren, bevor sie zerfällt. Die Thoriumema-

nation hingegen kann bei ihrem schnellen Zerfall nur aus einer sehr dünnen Schicht des Erdreichs hervorkommen. Eine Abnahme des barometrischen Druckes wird nun zur Folge haben, daß die Radiumemanation, welche sich in einer Bodenschicht von verhältnismäßig beträchtlicher Dicke aufgespeichert findet, sich in die Atmosphäre verbreitet, sie wird indessen eine beträchtliche Zunahme der Luft an Thoriumemanation nicht zuwege bringen, weil die Schnelligkeit, mit welcher die Änderungen des Luftdrucks erfolgen, immer sehr klein sind gegen die Schnelligkeit, mit welcher der Zerfall dieser Emanation vor sich geht; es wird auch bei einer Änderung des Luftdrucks die Dicke der Schicht, aus welcher dieses radioaktive Gas entbunden wird, merklich dieselbe bleiben.

IV. Die Ergebnisse meiner Versuche mit drei Tage lang fortgesetzter Aktivierung des Drahtes sind insofern interessant, als sie uns eine Vorstellung davon geben, welch überaus wichtige Rolle die Umwandlungsprodukte der Thoriumfamilie bei dem Teil der Ionisation der Atmosphäre spielen müssen, der von den durchdringungsfähigen Strahlungen herrührt, die aus dem Erdboden hervorkommen, von den Strahlungen, deren Wirkungen von Rutherford und Cooke entdeckt und untersucht worden sind.

Die Erdoberfläche befindet sich, mit Ausnahme vereinzelter und vorübergehender Ausnahmen, unter den Bedingungen eines dauernd der Luft ausgesetzten negativ geladenen Körpers. Nehmen wir hierzu die Tatsache, daß bei der Schnelligkeit des Zerfalls der Thoriumemanation deren Umwandlung in Thorium A, zumal an windstillen Tagen, fast ausschließlich in einer beschränkten Luftzone in unmittelbarer Nähe des Erdbodens vor sich gehen muß, so müssen wir den Schluß ziehen, daß der größere Teil des Thorium A unter dem Einfluß des Erdfeldes am Boden niedergeschlagen werden muß, daß daher das aus ihm hervorgehende Thorium B, welches sich seinerseits in Thorium C umwandelt, einen großen Teil der durchdringungskräftigen Strahlung hervorbringen wird, deren Wirkungen sich in der Nähe der Erdoberfläche bemerkbar machen.

V. Kehren wir zu den oben geschilderten Ergebnissen zurück, so ist zu bemerken, daß es ein schwerer Irrtum sein würde, wenn wir aus dem Umstand, daß von der induzierten Aktivität an einem Draht, der drei Tage lang der freien Luft ausgesetzt gewesen ist, an ihrem Ionisierungsvermögen gemessen, 40 bis 75 v. H. vom Thoriumtypus sind, schließen wollten, daß 40 bis 75 v. H. der Ionisation, welche in der Volumeneinheit der freien Luft seitens des in der Atmosphäre umherschweifenden festen radioaktiven Materials am Orte des Versuchs hervorgebracht wird, von Umwandlungsprodukten des Thoriums herrührten. Wenn wir nämlich den Draht nach langer Expositionsdauer in das Elektroskop einführen, so beobachten wir offenbar die Wirkungen, welche von solchen Produkten der Thoriumfamilie hervorgebracht sind, die aus einem sehr ansehnlichen Luftraum herrühren; was hingegen die Produkte der Radiumfamilie betrifft, so stellen wir infolge ihres schnellen Zerfalls nur die Gegenwart solchen Materials fest, welches aus der Luft stammt, die während der letzten Expositionsstunden in der Nähe des Drahtes vorübergestrichen ist.

Um zu der Lösung dieses zweiten interessanten Problems zu gelangen, das heißt, um das Mengenverhältnis zwischen den Ionen festzustellen, welche in der Volumeneinheit der atmosphärischen Luft durch die Umwandlungsprodukte der Radiumemanation einerseits und durch die der Thoriumemanation andrerseits erzeugt werden, wollen wir folgende Überlegung anstellen: Die ionisierende Wirkung $\mathcal{J}$, welche von einem Typus radioaktiver Produkte herrührt, ist proportional der Anzahl ε der Atome dieses Typus in der Volumeneinheit der Atmosphäre, und es gilt die Gleichung:

$$\mathcal{J} = m\varepsilon.$$

Andrerseits ist die in der Gleichung (1) vorkommende Größe $\varkappa$ gleichfalls ε proportional, und es gilt auch:

$$\varkappa = \mu\varepsilon.$$

Hier sind m und μ Proportionalitätskonstanten. Wenn nun der Draht, welcher der freien Luft ausgesetzt ist, und auf welchem sich die aktiven Produkte niederschlagen, eine Zeit t hindurch aktiviert worden ist, so wird die Anzahl a der auf ihm vorhandenen Atome durch die Gleichung

$$a = \frac{\varkappa}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})$$

gegeben sein, und die dem Draht zukommende Aktivität a ist gegeben durch:

$$a = m\frac{\varkappa}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}),$$

wo m dieselbe Größe ist wie oben. Setzen wir also für m und $\varkappa$ ihre Werte als Funktionen von $\mathcal{J}$, ε und μ ein, so erhalten wir:

$$a = \mathcal{J}\frac{\mu}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}),$$

und daraus ergibt sich:

$$\mathcal{J} = a\frac{\lambda}{\mu}\frac{1}{1 - e^{-\lambda t}}.$$

Daraus folgt: Betrachtet man die von zwei verschiedenen radioaktiven Produkten herrührenden ionisierenden Wirkungen in der Atmosphäre, $\mathcal{J}$ und $\mathcal{J}'$, so ist:

$$\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}'} = \frac{a}{a'}\frac{\lambda}{\lambda'}\frac{\mu'}{\mu}\frac{1 - e^{-\lambda' t}}{1 - e^{-\lambda t}}. \qquad (2)$$

Will man daher aus $\frac{a}{a'}$ das Verhältnis $\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}'}$ ableiten, so muß man auch das Verhältnis zwischen μ und μ' kennen. Diese beiden Größen hängen von einer Größe ab, die man als einen Diffusionskoeffizienten bezeichnen kann, oder in dem Falle, wo der zu aktivierende Körper negativ geladen ist, von der spezifischen Geschwindigkeit, welche jede Art des Materials unter dem Einfluß des Feldes annimmt.

Die experimentelle Bestimmung von μ und μ' für die in der Atmosphäre zerstreuten aktiven Materialien würde nun sehr schwierig sein. Ich bin deshalb auf den Gedanken verfallen, zu einem Mittel meine Zuflucht zu nehmen, das geeignet wäre, die verschiedenen Gattungen radioaktiver Produkte gleich wirksam zu sammeln. Denken wir uns, wir könnten in einem gegebenen Augenblick sämtliche in einem gegebenen Luftvolumen enthaltenen Produkte auf den Körper niederschlagen und würden diesen dann in das Elektroskop einbringen. Offenbar würde dann für diesen Körper gelten:

$$\frac{a}{a'} = \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}'}. \qquad (3)$$

Zu diesem Zwecke bediente ich mich der Methode der elektrischen Ausströmungen, die zuerst von Sella angegeben und von ihm bei seiner Versuchsreihe über die induzierte Aktivität angewendet worden ist, auf welche ich bereits hinzuweisen Gelegenheit hatte. Diese Methode stützt sich auf die Eigenschaft der Elektrizität, die aus einer mit dem einen Pole einer Elektrisiermaschine verbundenen Spitze ausströmt, auf eine der Spitze gegenübergestellte und mit dem andern Pol verbundene Platte das feste radioaktive Material niederzuschlagen und festzuhalten, welches sich in der Luft suspendiert findet.

Wie Sella dargetan hat, zeigt sich unter diesen Bedingungen die induzierte Aktivität, gleichviel ob die Platte positiv geladen ist, oder ob sie negativ geladen ist. Das kommt offenbar daher, daß bei dieser Erscheinung die positive Ladung nicht mehr mitspielt, die, wie wir wissen, dem in der Luft umherirrenden radioaktiven Material zu eigen ist, daß vielmehr dieses Material von der Ausströmung mit fortgerissen wird und in der Umgebung der Spitze eine Ladung von gleichem Vorzeichen wie die Spitze selbst annimmt.

Bei dieser Methode dürfen wir uns also versichert halten, daß die in der Luft enthaltenen radioaktiven Teilchen, wie sehr sie auch immer an Masse oder an Ladung voneinander verschieden sein mögen, unterschiedslos auf der der Spitze gegenüberstehenden Platte fixiert werden.

Diese Anschauungsweise wird übrigens durch die Versuche von Sella vollauf bestätigt. Bei diesen Versuchen wurde nämlich der Luft eines Gefäßes, welches Thoriumoxyd enthielt, das in ihr vorhandene radioaktive Material durch eine Ausströmung von ganz kurzer Dauer vollständig entzogen. Andrerseits haben weitere Versuche gezeigt, daß auch in dem Falle, daß die Luft Radiumemanation enthält, die gesamte Menge der Radiumprodukte *A*, *B* und *C* augenblicklich auf einer von der Ausströmung getroffenen Platte fixiert wird. Wenn man beim Arbeiten in freier Luft merkliche Aktivierungen erhalten will, so müssen immerhin die Luftmengen, aus denen das radioaktive Material entnommen wird, groß sein, und man muß eine kräftige Ausströmung benutzen. Im vorliegenden Falle habe ich eine 38plattige Wimshurstmaschine verwendet, welche durch einen kleinen Motor angetrieben wurde. Der negative Pol der Maschine wurde mit einer kleinen Metallplatte verbunden, welche mit drei Nadeln versehen war, die in ungefähr 5 cm Abstand einer zweiten mit Stanniol überzogenen und mit dem positiven Pol der Maschine verbundenen Metallplatte gegenüber standen. Nach einer Aktivierung von einigen Stunden auf derselben Plattform, auf welcher die Aktivierungen des Drahtes erfolgt waren, wurde die Stanniolplatte in das Gefäß eines Aluminiumblattelektroskops eingebracht.

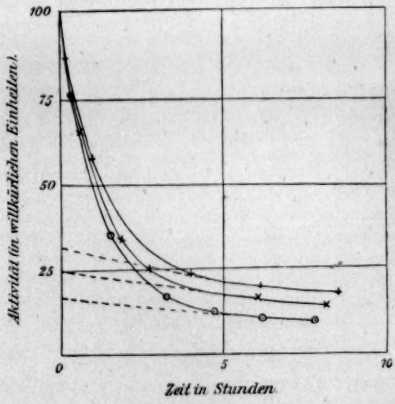


Fig. 2.

In Fig. 2 sind einige der Entaktivierungskurven wiedergegeben, welche ich auf diese Weise für die erwähnte Platte erhalten habe. Wendet man wieder die Überlegung an, die wir angestellt hatten, als es sich um den Draht handelte, so lassen sich leicht die Entaktivierungskurven vom Thoriumtypus vervollständigen

und somit die ionisierenden Wirkungen bestimmen, welche eine jede Gattung des aktiven Materials hervorbringt, oder mit anderen Worten der Wert der in der Gleichung (2) auftretenden Größen a und a'. Setzen wir dann in diese Formel die erwähnten Werte für a und a' und den entsprechenden Wert für t ein, so erhalten wir die folgenden Ergebnisse:

Datum des Versuchs	Wert für $\frac{a}{a'}$	Anzahl der zu Rom in der Volumeneinheit der Luft 6 m über dem Boden durch die Produkte Thorium B und Thorium C erzeugten Ionen in Prozenten der Gesamtzahl aller durch sämtliche in der Atmosphäre umherwandernden festen Umwandlungsprodukte erzeugten Ionen.
6. Mai 1907	13,8	7,2 v. H.
27. Mai 1907	21,2	4,7 v. H.
3. Juni 1907	15,0	6,7 v. H.

Leider habe ich bislang eine größere Anzahl von Versuchen nicht ausführen können, und es ist offenbar einstweilen nicht gestattet, endgültige Schlüsse zu ziehen. Die Versuche wurden bei schönem Wetter angestellt; man kann also nur sagen, daß unter solchen Verhältnissen die Anzahl der in der Volumeneinheit der atmosphärischen Luft zu Rom in ungefähr 6 m Höhe über dem Boden seitens der Produkte Thorium B und Thorium C erzeugten Ionen zwischen einem Zehntel und einem Zwanzigstel von der Anzahl der durch die Produkte Radium A, Radium B und Radium C erzeugten Ionen beträgt.

VI. Es schien mir schließlich von Interesse zu sein, zu sehen, welche Unterschiede zwischen den Ergebnissen vorhanden sein können, die man für das Verhältnis $\frac{a}{a'}$ erhält, wenn man einmal die Ausströmungsmethode, das andere Mal den negativ elektrisierten Draht verwendet. Ich habe deshalb gleichzeitig mit den Ausströmungsversuchen auch Aktivierungsversuche mit dem Draht von gleicher Expositionsdauer angestellt. Ich behalte mir nun vor, auf diese Frage später zurückzukommen, und will hier nur erwähnen, daß die erhaltenen Werte für $\frac{a}{a'}$ höher werden, wenn man mit dem Draht arbeitet, als wenn man die Ausströmungsmethode anwendet.

Sollten sich diese ersten Ergebnisse bestätigen, so würde damit bewiesen sein, daß zwar, wie bereits erwähnt, auf der von der Ausströmung getroffenen Platte unterschiedslos sowohl die Thoriumprodukte als auch die Radiumprodukte festgehalten werden, daß dagegen an dem negativ elektrisierten Draht die ersteren sich schwerer ansammeln als die letzteren. Die Deutung, welche man dieser Tatsache geben muß, beruht meines Erachtens auf der Annahme, daß das feste radioaktive Material vom Thoriumtypus, seines verhältnismäßig langsamen Zerfalls wegen, bei seiner Wanderung in der Luft Zeit hat, sich mit zahlreichen atmosphärischen Staubteilchen zu verbinden, und somit zur Bildung verhältnismäßig beträchtlicher Aggregate Veranlassung gibt, die folgerichtig mit geringer Beweglichkeit ausgestattet sind; daß hingegen die festen Produkte der Radiumfamilie nur zur Bildung von Aggregaten mit viel geringerer Masse gelangen, die infolgedessen auch seitens des Drahtes aus größerer Entfernung angezogen werden als die ersteren.

VII. Die mitgeteilten Ergebnisse lassen auf eine fortgesetzte Entbindung von Thoriumemanation aus dem Boden schließen. Sie führen uns sogleich dazu, uns die Frage vorzulegen, von welcher Größenordnung denn wohl die Thoriummenge sein mag, welche in der Masseneinheit des Bodens enthalten sein muß, um die beobachteten Wirkungen hervorzubringen.

Durch die Untersuchungen von Strutt[1]) ist die Menge des Radiums bestimmt worden, die in einer großen Anzahl vulkanischer und sedimentärer Gesteine enthalten ist. Meines Wissens hat aber noch niemand für Thorium eine ähnliche quantitative Bestimmung auszuführen versucht. Versuche zu diesem Zwecke sind gegenwärtig im Gange, und die bisher erhaltenen Ergebnisse scheinen zu Schlußfolgerungen von großem Interesse führen zu sollen. Ich will mich indessen hier darauf beschränken, einige Versuche zu beschreiben, welche darauf abzielen, mindestens annäherungsweise den Thoriumgehalt im Erdreich des Gartens zu bestimmen, welcher das Physikalische Institut in Rom umgibt. Ich brauche nicht hinzuzufügen, daß während des Fortganges dieser Versuche die größten Vorsichtsmaßregeln getroffen wurden, damit keine Fehlerquelle infolge der Anwesenheit von Thoriumsalzen im Laboratorium in Frage kommen konnte. Das Prinzip der Methode, welche ich angewandt habe, ist folgendes: Auf einem negativ geladenen Metalldraht wird die gesamte Menge der Produkte Thorium A, Thorium B und Thorium C gesammelt, welche sich aus dem Zerfall der unter normalen Verhältnissen aus einer bestimmten Bodenfläche durch einfache Diffusion entbundenen Thoriumemanation ergibt. Dann wird durch Vergleichsversuche die Thoriummenge bestimmt, welche in der Masseneinheit des Erdreichs enthalten sein muß, um die beobachtete Wirkung hervorzubringen. — Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:[2]) Eine große Glas-

1) Le Radium, 3, 162 und 266, 1906.

2) Über die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen habe ich in der Sitzung der Abteilung Rom der Società Italiana di Fisica vom 27. April 1907 berichtet.

glocke von 45 cm Höhe und 28 cm innerem Durchmesser wurde umgestülpt auf den Boden des Gartens von Panisperna gesetzt, in welchem das Physikalische Institut liegt, nachdem zuvor das Erdreich von dem Krautwerk gesäubert worden war, von welchem es bedeckt war. Im Innern der Glocke war an einem Pfropfen aus Schwefel ein Kupferdraht von 2 mm Stärke und ungefähr einem Meter Länge aufgehängt, der zu einer weiten Spirale aufgewickelt war und mit dem negativen Pol der Batterie von 240 kleinen Akkumulatoren verbunden gehalten wurde. Die innere Oberfläche der Glocke war durch einen Überzug von Phosphorsäure leitend gemacht.

Nach einer Exposition von drei Tagen — die, wie ich bereits gezeigt habe, erforderlich ist, um 99 v. H. der gesamten induzierten Aktivität vom Thoriumtypus zu erhalten — wurde der Draht schnell auf einen zylindrischen Rahmen aufgewickelt und in das Zerstreuungsgefäß eines empfindlichen Elektroskops gebracht, dessen Ladungsverlust in leerem Zustande zuvor bestimmt worden war.

Zunächst stellte ich Versuche an, um mich zu vergewissern, ob das dem Draht mitgeteilte negative Potential hinreichend war, um ihn bei den gegebenen Abmessungen der Glocke zu aktivieren und die gesamte Menge der Produkte Thorium *A*, Thorium *B* und Thorium *C* an ihm festzuhalten, welche aus dem Zerfall der aus der überdeckten Bodenfläche entweichenden Emanation entspringt. Der Nachweis wurde dadurch erbracht, daß bei weiterer Erhöhung dieses Potentials die induzierte Aktivität merklich konstant blieb. Daß andrerseits die festen Produkte, welche aus der im Innern des Erdbodens zerfallenden Emanation hervorgehen, sich in die Atmosphäre verbreiten können, ist, wie ich bereits an anderer Stelle zu erwähnen Gelegenheit hatte, nicht anzunehmen, wenn man bedenkt, daß diese Produkte das Bestreben haben, sich an die festen Körper anzulagern, in deren Nähe sie geraten.

Man sieht somit ein, daß die Intensität der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus, welche der Draht zeigt, der Menge der Thoriumemanation proportional sein muß, welche aus dem Erdreich entbunden wird; und diese Menge wird ihrerseits wieder der in der Masseneinheit eben dieses Erdreichs enthaltenen Thoriummenge proportional sein.

In Fig. 3 sind Entaktivierungskurven wiedergegeben, welche ich bei einigen meiner zahlreichen Versuche erhalten habe. Stellt man wiederum die gleiche Überlegung an wie für den oben behandelten Fall eines der freien Luft ausgesetzten Drahtes, so kann man aus diesen Kurven leicht die relativen Werte der induzierten Aktivität vom Radiumtypus bezw.

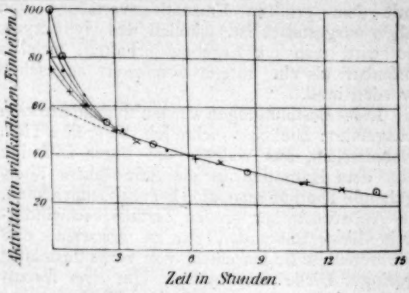


Fig. 3.

vom Thoriumtypus ersehen. Man sieht sofort bei einer Prüfung dieser Kurven, daß der Anteil der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus in diesem Falle merklich größer ist als in dem, wo der Draht auf der Plattform aktiviert wurde: sie schwankt nämlich zwischen einem Mindestwert von 60 v. H. und einem Höchstwert von 80 v. H. der gesamten induzierten Aktivität.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich nebenbei bemerken, daß aus der Betrachtung dieser Kurven auch die bereits für den Fall des der freien Luft ausgesetzten Drahtes festgestellte Tatsache hervorgeht, daß die induzierte Aktivität vom Radiumtypus sich von einem Tage zum andern merklich ändert, daß dagegen die induzierte Aktivität vom Thoriumtypus sich nahezu konstant erhält, eine Erscheinung, auf deren wahrscheinliche Erklärung ich bereits hingewiesen habe.

Schließlich will ich noch hinzufügen, daß bei den Versuchen auch der Ort der Aktivierung gewechselt wurde. Dabei blieb die Örtlichkeit indessen immer im Garten, welcher das Physikalische Institut umgibt. Die Ergebnisse waren aber überall merklich dieselben.

Nachdem ich auf diese Weise die induzierte Aktivität gemessen hatte, welche seitens der aus einer bestimmten Bodenfläche entbundenen Emanation erzeugt wird, blieb noch festzustellen, wie groß die Menge des in der Masseneinheit des betreffenden Erdreichs enthaltenen Thoriums sein müsse, um die beobachtete Wirkung hervorzubringen. Hier trat nun eine Schwierigkeit auf: die verschiedenen Thoriumverbindungen haben nämlich ein verschiedenes Emanationsvermögen, das heißt, sie haben ein verschieden starkes Bestreben, die von ihnen erzeugte Emanation okkludiert zu halten; andrerseits wissen wir auch nicht, in welchem Verbindungsverhältnis sich die im Boden enthaltenen Thoriumspuren befinden mögen.

Bedient man sich indessen zu den Vergleichsversuchen der Thoriumverbindung, welche

mit dem größten Emanationsvermögen von allen ausgestattet ist, nämlich des Hydroxyds, so wird man ein Ergebnis erhalten, welches offenbar als ein unterer Grenzwert angesehen werden muß.

Diese Bestimmungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Zunächst suchte ich die größte Tiefe festzustellen, aus welcher die durch Diffusion aus dem Erdboden in die Atmosphäre übergehende Thoriumemanation hervorkommen kann. In Anbetracht der großen Zerfallsgeschwindigkeit dieser Emanation war zu erwarten, daß die beteiligte Bodenschicht von verhältnismäßig geringer Dicke sein müsse. Um dies festzustellen, stellte ich eine innige Mischung aus Erde und Thoriumhydroxyd in der Weise her, daß ich zu einigen Gramm der ersteren einige Dezigramm des letzteren hinzufügte. Von diesem Gemisch brachte ich dann Schichten von allmählich immer größer werdender Dicke auf den Teller eines Elektroskops von ähnlicher Bauart wie das kürzlich an anderer Stelle von mir beschriebene.[1]) Kaum war der Teller angesetzt, so begann die Ionisierung im Elektroskop, infolge der Diffusion der Emanation aus der Schicht des aktiven Materials, zu wachsen, bis sie nach einigen Minuten einen Höchstwert erreichte. Trägt man nun unter Berücksichtigung der hierbei erhaltenen Ergebnisse auf der Abszissenachse die Schichtdicken des aktiven Materials und auf der Ordinatenachse die Ionisierungsstärken ab, so erhält man die in Fig. 4 wiedergegebene Kurve.

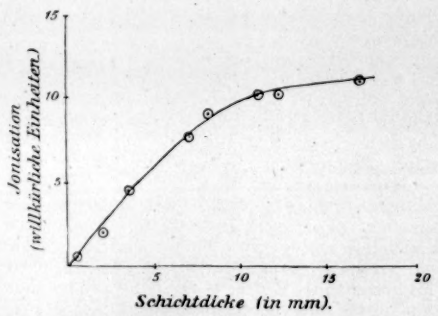


Fig. 4.

Man kann nun unter solchen Verhältnissen und bei Schichtdicken des thoriumhaltigen Materials nicht unter einigen Millimetern annehmen, daß die Ionisation merklich proportional der Emanationsmenge ist, welche in die Luft diffundiert, und daß im Vergleich dazu die Wirkung zu vernachlässigen ist, welche von der aus der Masse des aktiven Materials kommenden Strahlung herrührt. Es folgt demnach, daß die gesamte Thoriumemanation, welche aus dem Boden in die Atmosphäre übergeht, unter normalen Verhältnissen aus einer Schicht des Erdreichs an der Oberfläche herrührt, deren Dicke nicht mehr als einige Zentimeter betragen kann.

Nachdem dies festgestellt war, wurde die Menge des Thoriumhydroxyds, die in der Masseneinheit des Erdreichs notwendig vorhanden sein muß, um die beobachtete Wirkung hervorzubringen, folgendermaßen bestimmt: Ich stellte eine innige Mischung aus 32 Gramm Erde und 4 Gramm Thoriumhydroxyd her. Von dieser Mischung füllte ich einen Teil in eine an einem Ende offene Glasröhre und erhielt so eine Säule emanierenden Materials von bekanntem Querschnitt — nämlich 0,385 cm^2 —, und von ungefähr 10 cm Höhe. Diese Glasröhre brachte ich in senkrechter Stellung unter dieselbe Glocke, welche die negativ geladene Drahtspirale enthielt, und welche jetzt auf dem Fußboden eines Zimmers stand. Nach dreitägiger Exposition zeigte der Draht eine induzierte Aktivität von reinem Thoriumtypus. Dieser Versuch wurde verschiedentlich wiederholt, und ich verglich dann den Mittelwert aus den erhaltenen Aktivitäten mit dem Mittel aus den Anfangswerten für die induzierte Aktivität vom Thoriumtypus, welche ich bei Aktivierung der Spirale in Gegenwart des Erdbodens erhalten hatte.

Aus dieser Vergleichung geht hervor, daß die induzierte Aktivität, welche das Gemisch aus Erde und Thoriumhydroxyd erzeugt, 4,04 mal so groß ist wie die vom Erdboden hervorgebrachte. Nun beträgt aber die Bodenfläche, welche von der Glocke bedeckt wird, 637,9 cm^2, der Querschnitt der Röhre mit dem Gemisch dagegen 0,385 cm^2. Auf gleiche Oberfläche umgerechnet sendet also das Gemisch eine Menge Thoriumemanation aus, welche $4{,}04 \cdot \frac{637{,}9}{0{,}385} = 6693{,}8$ mal so groß ist wie die vom Erdreich ausgesandte. Nun enthält das Gemisch 11,11 v. H. seines Gewichts Thoriumhydroxyd. Man muß daher annehmen, daß im Erdreich eine solche Menge Thorium enthalten sein muß, welche dieselbe Menge Emanation erzeugt, die das Erdreich erzeugen würde, wenn $\frac{11{,}11}{6693{,}8} = 0{,}00166$ v. H. seiner Masse aus dem Hydroxyd dieses Metalls bestände.

Das heißt also: der zur Hervorbringung der beobachteten Wirkungen erforderliche Gehalt an Thoriumhydroxyd würde 0,00001 66 Gramm auf jedes Gramm Erdreich betragen, oder, unter Zugrundelegung der Formel $Th(OH)_2$ für diese

1) Cim., Juli-August 1907.

Verbindung, 0,0000145 Gramm Thorium auf ein Gramm Erdreich.[1]) Nun ist, wie bereits gesagt, das Hydroxyd die Thoriumverbindung, welche von allen Verbindungen am stärksten emaniert. Wenn also das Thorium im Erdboden in einer anderen Verbindung vorhanden wäre, so würde eine beträchtlich größere Menge davon erforderlich sein, um zu den beobachteten Wirkungen Anlaß zu geben.

Schlußfolgerungen.

Aus den vorstehend angeführten Versuchsergebnissen kann man meines Erachtens einstweilen schließen, daß, wie dies ja auch von anderer Seite beobachtet worden ist, in der Atmosphäre außer den Umwandlungsprodukten des Radiums auch Produkte vorkommen, welche der Thoriumfamilie angehören.

Betrachtet man nun die Ionisation, welche in der Volumeneinheit atmosphärischer Luft in der Nähe der Erdoberfläche erzeugt wird, so sieht man, daß sie von verschiedenen Ursachen herrühren kann, nämlich:

a) von radioaktiven Emanationen; von diesen kann die Radiumemanation wegen ihres langsamen Zerfalls in einer verhältnismäßig ausgedehnten Zone der Atmosphäre ausgeprägte Wirkungen hervorbringen; die Thoriumemanation hingegen — und erst recht die Aktiniumemanation, sofern solche vorhanden ist — kann merkliche Wirkungen nur in unmittelbarer Nähe des Bodens hervorrufen;

b) von festen Umwandlungsprodukten der Emanationen, welche in der Atmosphäre umherschwirren, sei es nun im freien Zustande, sei es mit Staubteilchen vereint. Wegen ihres Bestrebens, sich an feste Körper, in deren Nähe sie geraten, anzusetzen, können diese Umwandlungsprodukte der Emanationen nicht fertig gebildet aus dem Boden hervorkommen. Es muß daher die gesamte Menge der in der Luft vorhandenen Produkte dieser Art aus dem Zerfall der Emanationen herrühren, die aus dem Boden in die Luft übergegangen sind. — Aus den oben mitgeteilten Versuchen scheint nun hervorzugehen, daß unter normalen Verhältnissen, das heißt bei gutem Wetter und bei schwachem Winde, von der gesamten Anzahl der aus dieser Ursache in der Volumeneinheit der Luft in ungefähr 6 Meter Höhe über dem Boden in einem großen Garten zu Rom gebildeten Ionen 5 bis 10 v. H. von Thorium *B* und Thorium *C* herrühren;

c) von den Umwandlungsprodukten der Emanationen, die an solchen Körpern haften, welche dauernd der Luft ausgesetzt bleiben. Die Versuche mit der Aktivierung des Drahtes zeigen nun, daß an einem zu einem negativen Potential von 450 bis 500 Volt aufgeladenen Körper, der dauernd auf einer Plattform, 6 Meter über der Erdoberfläche, zu Rom der Luft ausgesetzt ist, der Anteil der induzierten Radioaktivität vom Thoriumtypus, wie wir gesehen haben, zwischen 40 und 75 v. H. der gesamten Aktivität schwankt. Bedenkt man nun, daß die Umwandlung der Thoriumemanation, zumal an windstillen Tagen, zum größten Teil in unmittelbarer Nähe des Bodens vor sich gehen muß, so erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß unter dem Einfluß des elektrostatischen Erdfeldes die Bodenoberfläche den größeren Teil des Thorium *A* unmittelbar nach seiner Entstehung aufnimmt. Das führt meiner Ansicht nach zu dem Schlusse, daß ein großer Teil der von Rutherford und Cooke entdeckten durchdringungskräftigen Strahlung von Thorium *B* herrühren muß.

Aus den zuletzt beschriebenen Versuchen geht endlich hervor, daß die Menge der Thoriumemanation, welche durch einfache Diffusion aus der Flächeneinheit des Erdreichs in der Umgebung des Physikalischen Instituts zu Rom entbunden wird, so groß ist, als wenn dieses Erdreich in jedem Gramm 0,0000145 Thorium in Form von Hydroxyd enthalten würde. Es ist weiter zu beachten, daß diese Zahl, wenn man berücksichtigt, daß das Hydroxyd die am stärksten emanierende Thoriumverbindung ist, einen Mindestwert darstellt. Bedenkt man nun, daß, analog wie dies beim Radium der Fall ist, auch der Zerfall der Produkte der Thoriumfamilie von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, so scheint es von Interesse, analog wie Strutt dies für Radium getan hat, auch zu untersuchen, wie groß der Einfluß sein mag, den die Anwesenheit des Thoriums im Boden auf den Wert des geothermischen Gradienten ausübt.

Indessen erscheint es offenbar nicht angängig, sich zum Zwecke einer derartigen Untersuchung auf ein solches Versuchsergebnis zu stützen wie das hier mitgeteilte. Ich habe deshalb vor einiger Zeit Versuche angestellt, welche bezwecken, mit der größtmöglichen Genauigkeit den in einer gewissen Anzahl von Gesteinen verschiedener Natur und verschiedener Herkunft vorhandenen Gehalt an Thorium zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werde ich in einer weiteren, demnächst erscheinenden Veröffentlichung mitteilen. Jedenfalls kann ich schon heute sagen, daß die bisher erhaltenen Ergebnisse zu beweisen scheinen, daß, was die Radioaktivität der Erdrinde an-

1) Dieser Wert ist zwar von derselben Größenordnung, aber doch einigermaßen niedriger als der, den ich in meinem Bericht über die Radioaktivität auf dem ersten Kongreß der Società Italiana per il Progresso delle Scienze in Parma angegeben habe. (Vgl. Cim., Oktober 1907, und Le Radium, Dezember 1907.) Der damals mitgeteilte Wert war auf Grund von Vorversuchen abgeleitet worden.

langt, entgegen der bisherigen Ansicht, das Thorium als ein wesentlich wichtigeres Agens angesehen werden muß als das Radium.

Rom, Physikalisches Institut der Universität.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 26. Februar 1908.)

Über den Gehalt der Bodenluft an radioaktiver Emanation.

Von A. Gockel.

Ausgedehntere Messungsreihen über die Abhängigkeit des Emanationsgehaltes der Bodenluft von meteorologischen Faktoren liegen bis jetzt nur von Brandes[1]) in Kiel vor. Leider erstrecken auch diese sich nur auf die Zeit von Mitte März bis Ende August eines Jahres. Es erschien mir deshalb von Interesse, derartige Beobachtungen auch über die kältere Jahreszeit auszudehnen, um insbesondere den Einfluß einer Schneedecke und des Gefrierens des Bodens festzustellen.

Die Ursache der Änderung des Emanationsgehaltes in ein und derselben Tiefe findet Brandes vorwiegend in den Änderungen des Luftdruckes.

Andauerndes Sinken des Barometers während eines oder mehrerer Tage war nach ihm durchweg mit einer entsprechend langsamen Steigerung des Emanationsgehaltes verbunden und umgekehrt das Steigen des Luftdruckes mit der entsprechenden Abnahme des Emanationsgehaltes der Bodenluft. Doch fügt er die einschränkende Bemerkung hinzu: Besonders schnellen und starken Änderungen des Luftdruckes vermochten die im umgekehrten Sinne stattfindenden Schwankungen des Emanationsgehaltes nicht sofort zu folgen, so daß oft noch ein hoher Emanationsgehalt beobachtet wurde, wenn der Luftdruck auch schon wieder höhere Werte erreicht hatte. Ein Einfluß des Barometerstandes ließ sich überhaupt nicht sicher feststellen. Regenfälle schienen die Durchlässigkeit der Erdkapillaren zu beeinträchtigen und ließen deshalb die angegebene Abhängigkeit des Emanationsgehaltes vom Barometerstande nicht so deutlich zutage treten. Kähler[2]), der später am gleichen Orte noch einige weitere Beobachtungen vornahm, erhielt sogar im Mittel bei steigendem Barometer höhere Werte als bei sinkendem.

Meine Beobachtungen bestätigten, um das Resultat hier gleich anzuführen, zum Teil die Folgerungen von Brandes. Als wichtigstes Resultat meiner Messungen möchte ich indessen die Wahrnehmung hervorheben, daß die Schwankungen des Emanationsgehaltes der Bodenluft in einer gewissen Tiefe in erster Linie durch die Änderungen der Durchlässigkeit des Erdbodens und erst in zweiter durch die Luftdruckschwankungen bedingt sind. Regen, besonders aber das Gefrieren des Bodens, vermindert die Durchlässigkeit und vermehrt infolgedessen den Gehalt der Bodenluft an radioaktiver Emanation.

Während das von Brandes beobachtete Minimum des Emanationsgehaltes sich zum Maximum verhält wie 1 : 1,4, fand ich für dasselbe Verhältnis und in derselben Tiefe von 1 m den Wert 1 : 4, und zwar wurde das Maximum am Ende einer längeren Frostperiode beobachtet.

Die von mir angewandte Beobachtungsmethode war die übliche. Mittels einer Saugflasche wurde unter eine mit Fenstern versehene Metallglocke von 10 Liter Inhalt, unter welcher ein Elektroskop nach Elster und Geitel mit Spiegelablesung nebst aufgesetztem Zerstreuungskörper stand, jeweils 6 Liter Bodenluft eingesaugt. Diese Luft wurde auf einem Rasenplatz im Garten aus einem Meter Tiefe entnommen vermittelst einer von der Firma Günther & Tegetmeyer gelieferten, mit Bohrer und Schlauchansatz versehenen, zirka 1 cm weiten Messingröhre. War die Glocke mit Zimmerluft gefüllt, so betrug der Zerstreuungsverlust ungefähr 12 Volt in der Stunde. Bei der Füllung mit der angegebenen Menge Bodenluft stieg derselbe auf das 10—40fache dieses Betrages. Um zu verhindern, daß die Isolation des Elektroskops durch die feuchte Bodenluft mangelhaft wurde, war unter die Glocke ein Schälchen mit metallischem Natrium gestellt; außerdem mußte die Luft, bevor sie unter die Glocke trat, eine mit entwässertem Chlorkalzium gefüllte Flasche passieren. Dabei wurde sie auch eines Teiles der mitgebrachten Ionen beraubt. Der Maximalwert der Ionisation unter der Glocke trat daher, wie auch von anderer Seite beobachtet wurde, erst 3—4 Stunden nach dem Einlassen der Bodenluft auf. Die im folgenden angegebenen Werte der Zerstreuung sind stets die Maximalwerte, unter Abzug der sogenannten natürlichen, d. h. stets vorhandenen Zerstreuung von 12—15 Volt pro Stunde. Für genaue Messungen wäre auch noch ein Abzug der Ionisation nötig, welche durch die auf den Wänden des Gefäßes induzierte Aktivität erzeugt wurde. Dieselbe ließ sich durch Abheben der Glocke und Wiederaufsetzen nach Füllung mit Zimmerluft leicht messen. Natürlich mußte aus der bekannten Abklingungskonstante der induzierten Aktivität der Wert derselben für die Zeit der zu korrigierenden Zerstreuungsmessung rückwärts berechnet werden. Um aus meinen Zerstreuungsmessungen den absoluten

1) Inauguraldissertation, Kiel 1905.
2) Kähler, Meteor. Zeitschr. **23**, 253, 1906.

Wert des Emanationsgehaltes in Mache-Einheiten[1]) berechnen zu können, habe ich diese Messungen des Betrages der induzierten Aktivität einige Male ausgeführt. Ständig die entsprechende Korrektion an den gemessenen Zerstreuungswerten anzubringen, habe ich nicht für nötig gehalten, da es mir ja hauptsächlich auf die Verfolgungen der Schwankungen des Emanationsgehaltes ankam und der Betrag der induzierten Aktivität mit dem an Emanation steigen und fallen mußte, zudem war die Korrektion relativ klein. Die Kapazität des ganzen Apparates betrug 10 cm, woraus sich die gemessenen Stromstärken zu $1{,}1-4{,}4\times 10^{-3}$ E.S.E. berechnen. Da 6 Liter Bodenluft verwendet wurden, so beträgt der Emanationsgehalt eines Liters, in Mache-Einheiten ausgedrückt, 0,2—0,75. Ebert fand in München einen höheren Wert, nämlich 1,1. Die von Brandes erhaltenen Zahlen lassen sich nicht exakt umrechnen, da er die elektrische Kapazität seiner Apparate nicht angibt. Der Emanationsgehalt eines aus 2 m Tiefe geschöpften Liters Bodenluft scheint mir in Kiel, wenn die von mir aus den angegebenen Dimensionen des Apparates auf die elektrische Kapazität gezogenen Schlüsse richtig sind, zwischen den von Ebert und dem von mir gefundenen zu liegen.

Die Entnahme der Bodenluft geschah hier in der Regel 9 a. m. Die Zerstreuung, welche die Bodenluft in dem Untersuchungsgefäße hervorrief, war im allgemeinen unipolar, d. h. die Zerstreuungsgeschwindigkeit negativer Ladungen war um einige Prozente höher als die positiver. Die von mir angegebenen Zahlen beziehen sich stets auf die Zerstreuung positiver Ladungen. Die Abklingungsgeschwindigkeit war die der Radiumemanation.

Von den Einzelresultaten mögen folgende angeführt werden: Ohne daß Niederschläge fielen, sank vom 10. auf 12. November das Barometer um 8 mm, entsprechend stieg der Emanationsgehalt von 240 auf 345. Am 9. März ferner, als das Barometer innerhalb der der Beobachtung vorangehenden 15 Stunden ebenfalls um 8 mm fiel und seinen Fall auch noch fortsetzte, stieg der Emanationsgehalt von 180 auf 205. Vom 28. auf den 29. November stieg bei gleichbleibendem Wettercharakter das Barometer um 5 mm, dementsprechend fiel der Emanationsgehalt von 200 auf 140.

In viel höherem Grade aber machen sich die Änderungen der Durchlässigkeit des Bodens bemerkbar. Am 19. Februar war der Emanationsgehalt 490. Am darauf folgenden Tage trat Tauwetter ein, und trotz sinkendem Barometer sank auch der Emanationsgehalt bis zum 21. auf 140 und hielt sich auf diesem Betrag während des Restes des Monates. Als am 3. März die Bodentemperatur, gemessen in 5 cm Tiefe, wieder auf $-0{,}4^0$ sank, stieg auch trotz zunehmendem Luftdruck der Emanationsgehalt wieder auf 200. Niederschläge, besonders Regen, führen durchweg eine Erhöhung des Emanationsgehaltes mit sich. Vom 12. auf den 14. Dezember stieg infolge von Regenböen der Emanationsgehalt von 165 allmählich auf 305. Als am 15. und 16. das Barometer von 690 auf 700 mm stieg, und an Stelle der Regenböen vereinzelte, allmählich schwächer werdende Schneegestöber traten, fiel auch Eg. (Emanationsgehalt) wieder auf 120. Sogar äußerst schwache im Ombrometer kaum meßbare Niederschläge können auch bei steigendem Barometer den Emanationsgehalt der Bodenluft erhöhen. Schneefall beeinflußt Eg. nicht, offenbar weil kein Schneewasser in den Boden eindringt und der Schnee ein Entweichen der Bodenluft in die Schneedecke selbst, wo die Emanation dann allerdings zurückgehalten wird, gestattet. In der Nacht vom 28. auf den 29. Februar bildete sich eine Schneedecke von 11 cm Höhe, trotzdem und trotz dem stark fallenden Barometer (10 mm in 24 Stunden) ging Eg. von 155 auf 145 herunter. Die Bodentemperatur schwankte zwischen 0^0 und $+\ 2^0$. Als am 3. März die Bodentemperatur auf $-\ 0{,}4^0$ sank, stieg trotz steigendem Barometer Eg. auf 200, wahrscheinlich auch deshalb, weil die Schneedecke bei der mittags bis auf $+\ 10^0$ steigenden Lufttemperatur allmählich geschmolzen und so Wasser in den Boden eingedrungen war. Wenn bei böigem Wetter das Barometer tagelang nur Schwankungen von 1—2 mm Amplitude aufweist, vermindert sich die in 1 m Tiefe vorhandene Emanationsmenge — selbst wenn die Resultierende der verschiedenen Bewegungen schließlich eine Abnahme des Barometerstandes ist.

Die Annahme Eberts, daß bei solchem Wetter Luft in stärkerem Maße aus dem Boden austritt, erscheint demnach begründet.

Eine Schwierigkeit bleibt übrig. Die größte Ansammlung von Emanation in einer gewissen Tiefe ergab sich bei gefrorenem Boden. Unter denselben Umständen fanden aber Beobachter an den verschiedensten Orten auch den stärksten Gehalt der atmosphärischen Luft an radioaktiver Emanation. Wo rührt diese her, wenn sie nicht aus dem Boden austreten kann? Die Messungen von Eve[1]) auf dem Atlantischen Ozean haben zwar gezeigt, daß die Emanation auch auf weite Strecken durch den Wind verschleppt werden kann, es ist aber doch schwer einzusehen, aus welchen Gegenden etwa die hohen, bei starkem Frost in Kanada oder im

1) H. Mache, Wiener Sitzungsber. **113**, IIa, 1336, 1904.

1) S. A. Eve, Phil. Mag. **12**, 189, 1906.

abgeschlossenen Hochtale von Arosa beobachteten Beträge der Atmosphäre an Emanation stammen sollen, zumal im Gebiete einer Antizyklone die Luftbewegung schwach ist. Will man nicht annehmen, daß die bei dieser Wetterlage gemessenen Emanationsbeträge durch die absteigende Luftströmung aus den höheren Schichten der Atmosphäre herabgetragen werden, so bleibt nur die Annahme übrig, daß infolge der Windstille und der absteigenden Luftbewegung die Emanation sich in der Nähe des Erdbodens ansammelt und so trotz der geringen Menge, die dem Erdboden entströmt, eine Anreicherung in den untersten Schichten der Atmosphäre stattfindet. Eine Entscheidung zwischen den beiden Annahmen wird sich erst treffen lassen, wenn wir einmal über die Verteilung der Emanation in der Atmosphäre in vertikaler Richtung unterrichtet sind. Zurzeit wissen wir darüber noch gar nichts. Beobachtungen im Ballon nach dieser Richtung scheinen mir von hohem Werte zu sein.

Wichtiger als die Kenntnis der Emanationsmengen, die sich in einer gewissen Tiefe des Bodens ansammeln, ist die Kenntnis des Betrages der in der Zeiteinheit aus dem Boden in die Atmosphäre austretenden. Ich habe deshalb die Messungen über den Emanationsgehalt in 1 m Tiefe vorläufig abgebrochen und mich dem letztgenannten Problem zugewendet.

Freiburg (Schweiz), März 1908.

(Eingegangen 22. März 1908.)

Über die von den Herren Sarasin und Tommasina erhaltenen Kurven der induzierten Radioaktivität.

Von J. Danne.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) haben die Herren Sarasin und Tommasina das Gesetz der Entaktivierung solcher Körper untersucht, welche durch Radiumemanation aktiviert worden waren.

Die zur Verwendung gelangenden Körper waren Metalldrähte, die zum Teil blank, zum Teil mit einem Isoliermittel wie Kautschuk oder Paraffin überzogen waren. Diese Drähte wurden unter einem positiven oder negativen Potential aktiviert. Der aktivierte Draht wurde spiralig aufgerollt und in einem bestimmten Abstand von dem isolierten Zylinder eines Elektroskops nach Elster und Geitel angebracht. Zwischen den Zylinder und den aktivierten Draht konnten Schirme aus Metalldrahtnetzen eingeschaltet werden. Die Messungen erfolgten in der Weise, daß dem Elektroskop abwechselnd eine positive und eine negative Ladung erteilt wurden. Stellt man die Ergebnisse dadurch graphisch dar, daß man als Abszissen die Zeiten und als Ordinaten die Logarithmen der am Elektroskop gemessenen Stromstärken aufträgt, so stellt man fest, daß die Kurve, welche die bei einer positiven Ladung erhaltenen Punkte verbindet, nicht dieselbe ist, die man erhält, wenn man die bei einer negativen Ladung gefundenen Punkte verbindet. Der Wert der Stromstärke ist bei Ladung des Elektroskops von einem gegebenen Vorzeichen größer als bei Ladung von dem entgegengesetzten Vorzeichen.

Der Umstand, daß das Elektroskop positiv oder negativ geladen wird, kann das Entaktivierungsgesetz der aktivierten Körper in keiner Weise beeinflussen. Man muß daher die Erklärung für diese Versuche in anderen Erscheinungen suchen.

Ich habe nun im Laboratorium der Frau Curie einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse beweisen, daß die von den Herren Sarasin und Tommasina beobachteten Erscheinungen bei Berücksichtigung der Feldverteilung in den verschiedenen Teilen des Meßapparates leicht erklärt werden können.

Körper, die mit einem Dielektrikum überzogen sind. — Ich habe unter ein wenig abweichenden Bedingungen die Versuche der Herren Sarasin und Tommasina wiederholt.[1]) Die Ergebnisse, welche ich erhalten habe, stimmen mit denen der genannten Forscher überein. Sie lassen sich folgendermaßen erklären: Während der Aktivierung erzeugt die Emanation im Gase Ionen von beiderlei Vorzeichen. Wenn man den Draht auf ein hohes Potential bringt, so transportiert das so entstehende Feld die Ionen von einem Vorzeichen auf das Dielektrikum. Während der Entaktivierung können die angehäuften Ladungen unter dem Einfluß eines Feldes, das den entgegengesetzten Richtungssinn hat wie das während der Aktivierung entstandene, frei werden. Sie tragen alsdann zur Erhöhung der Stromstärke bei. Ein Feld vom gleichen Sinne, wie das während der Aktivierung erregte, sucht indessen die auf dem Dielektrikum verteilte Ladung zu vernichten. Diese Anschauungsweise wird durch folgenden Versuch gestützt.

Eine mit einer dünnen Paraffinschicht überzogene Kupferscheibe wird auf ein negatives Potential von 900 Volt geladen und in geringe Entfernung von einer geerdeten Poloniumplatte gebracht. Nach drei Stunden ist festzustellen,

1) C. R. **145**, 420 u. 480, 1907. — Arch. des Sc. phys. et nat., Nov. 1907. — Diese Zeitschr. **9**, 53, 1908.

1) Die Einzelheiten der Versuche und die graphische Darstellung der Ergebnisse sollen in der Zeitschrift „Le Radium“ zur Veröffentlichung gelangen.

daß die Scheibe positiv geladen ist. Unter der Wirkung des Feldes haben sich die positiven Ionen auf dem Paraffin festgesetzt. Bringt man die Scheibe in einen Plattenkondensator mit einem Felde von entgegengesetzter Richtung wie das vorige, so verliert sie allmählich ihre Ladung. Der Ladungsverlust verrät sich am Kondensator durch das Entstehen eines beständig abnehmenden Stromes.

Aus diesem Versuche geht hervor, daß bei einem bestimmten Sinne des Feldes das Verschwinden der Ladung eine Erscheinung induzierter Radioaktivität vortäuscht. Es besteht indessen zwischen beiden Erscheinungen ein grundlegender Unterschied. Die induzierte Radioaktivität ist durch ein unveränderliches und für beide Feldrichtungen identisches Entaktivierungsgesetz charakterisiert. Die Entladung eines geladenen Dielektrikums ist mit den äußeren Bedingungen wesentlich veränderlich; überdies findet die Entladung nur bei einem bestimmten Sinne des Feldes statt.

Hat man es mit aktivierten Körpern zu tun, so begünstigt ein einziger Sinn des Feldes das Entweichen der Ladung, und bei eben diesem Feldsinne hat die Stromstärke einen Höchstwert. Bei einem entgegengesetzt gerichteten Felde ist der Strom anfänglich sehr schwach. Es kann nämlich nicht nur die auf dem Dielektrikum verteilte Ladung nicht von diesem entweichen, sondern sie sucht außerdem noch das Feld in dem Kondensator zu vernichten. In dem Maße, wie die Ladung verschwindet, nimmt der Wert der Stromstärke zu, bis die gesamte Ladung zerstreut ist. In diesem Augenblick erreicht die Kurve die für ein entgegengesetzt gerichtetes Feld gewonnene und superponiert sich ihr.

Eine lang andauernde Aktivierung und ein hohes Potential sind Bedingungen, welche das Auftreten zweier deutlich getrennter Zweige begünstigen.

Metalldrahtnetze. — Die Erscheinungen, welche man bei Anwendung von Metalldrahtnetzen beobachtet, sind einem Transport von Ionen eines Vorzeichens durch die Maschen des Metalldrahtnetzes zuzuschreiben. Der Überschuß an Ionen eines Vorzeichens in dem Raume zwischen dem Metalldrahtnetz und der oberen Platte des Kondensators, der mit dem Elektrometer verbunden ist, bildet die Ursache für die Unsymmetrie des Stromes in diesem Raume.

Der Ionentransport wird durch ein örtliches Feld veranlaßt, das sich aus einer elektromotorischen Kraft infolge der Berührung zwischen der aktiven Substanz und dem Metalldrahtnetz ergibt. Die Größe und die Richtung dieses örtlichen Feldes, und demzufolge das Vorzeichen der nach dem Netz zu transportierten Ionen, hängen von der Größe und dem Richtungssinn der kontaktelektromotorischen Kraft ab.

Bringt man zwischen dem Metalldrahtnetz und der aktiven Substanz eine gleich große oder größere elektromotorische Kraft an, aber vom entgegengesetzten Sinne wie die kontaktelektromotorische Kraft, so beseitigt man damit die Unsymmetrie der Ströme.

Diese Ergebnisse gestatten, für die Beobachtungen über das Entaktivierungsgesetz einer aktivierten Metallscheibe bei Messung des Wertes der durch ein Metalldrahtnetz fließenden Stromstärke die Erklärung zu geben. Wir wollen einmal annehmen, die aktivierte Scheibe bestehe aus Kupfer; sie möge in bestimmtem Abstande von einem Netz aus galvanisierten Eisendrähten aufgestellt sein, und wir wollen den Strom zwischen dem Metalldrahtnetz und der oberen Platte eines mit dem Elektrometer verbundenen Kondensators messen. Die kontaktelektromotorische Kraft zwischen Kupfer und Zink erzeugt ein vom Zink zum Kupfer gerichtetes Feld, und die in diesem Raume enthaltenen Ionen bewegen sich auf das Zink zu. Wenn das äußere Feld zwischen dem Netz und der oberen Kondensatorplatte denselben Sinn hat wie das örtliche Feld, so können die positiven Ionen durch das Netz hindurch vordringen; sie werden dann von dem Elektrometer aufgefangen und tragen zur Erhöhung der Stromstärke bei. Ist das Feld vom entgegengesetzten Sinne, so werden die positiven Ionen von dem Metalldrahtnetz aufgehalten.

Das Entaktivierungsgesetz ist für beide Feldrichtungen dasselbe, wenn man die Intensität der durch ein Metalldrahtnetz gehenden Strahlung mißt, immer vorausgesetzt, daß zwischen dem Netz und der aktivierten Platte ein Feld vom entgegengesetzten Sinne erregt ist wie das von der kontaktelektromotorischen Kraft herrührende.

Die Herren Sarasin und Tommasina haben verschiedene Ergebnisse mitgeteilt, welche sie erhalten haben, als sie Körper benutzten, die mit einem Dielektrikum überzogen und die bei positiver oder negativer Ladung aktiviert worden waren, und deren Entaktivierungsgesetz durch Metalldrahtnetze untersuchten. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich mit Hilfe der obigen Ergebnisse leicht erklären.

Paris, Faculté des Sciences, 24. Februar 1908.

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 11. März 1908.)

Über Erzeugung schwach gedämpfter elektrischer Schwingungen.

Bemerkung zu dem Aufsatz von Herrn Rendahl.[1])

Von Max Wien.

Auf meine kurze Voranzeige einer Methode zur Erzeugung schwach gedämpfter Schwingungen[2]) hin hat Herr Rendahl diese Methode, ehe er sie irgend genauer kannte, einer abfälligen Kritik unterzogen.

Wenn Herr Rendahl meine ausführlicheren Mitteilungen abgewartet hätte, so würde er daraus ersehen haben:

1. daß meine Methode auf Eigenschaften des Funkens begründet ist, auf die ich erst durch die Versuche mit Zischfunken geführt wurde, und die Herr Brandes, wie aus den Angaben Herrn Rendahls zu entnehmen ist[3]), weder erkannt noch ausgenutzt hatte. Auf denselben Eigenschaften beruht im Prinzip ebenfalls die erst auf meine Zischfunkenversuche hin konstruierte *Hg*-Lampe der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie,

2. daß die Methode sich besonders gut zur exakten Messung kleiner Dekremente eignet,

3. daß eine „künstliche" Dämpfung des Erregerkreises zur Erzeugung schwach gedämpfter Schwingungen nicht erforderlich ist,

4. daß der Wirkungsgrad dabei nicht so klein ist, wie Herr Rendahl ihn angibt, sondern bei richtiger Anordnung annähernd der gleiche wie bei der *Hg*-Lampe.

Letzteres wird außer durch meine eigenen Versuche auch noch durch eine im Braunschweiger physikalischen Institut von Herrn Espinosa ausgeführte demnächst zu veröffentlichende Untersuchung bewiesen, bei der die Wirkung von Einfach- und Mehrfachfunkenstrecken in Luft und Wasserstoff mit derjenigen der *Hg*-Lampe verglichen wurde.

1) Ragnar H. Rendahl, diese Zeitschr **9**, 203, 1908.
2) M. Wien, diese Zeitschr. **9**, 49, 1908.
3) Nach irgendeiner Veröffentlichung über die Methode von Herrn Brandes habe ich in der Literatur vergeblich gesucht.

Danzig-Langfuhr, 27. März 1908.

(Eingegangen 27. März 1908.)

Zur Theorie der Dispersion.

Von L. Mandelstam.

In zwei kürzlich erschienenen Aufsätzen[1]) habe ich folgende Frage, welche mir ein prinzipielles Interesse zu haben scheint, zu beantworten gesucht: Ergibt das Modell, welches jetzt allgemein den elektromagnetischen Theorien der Dispersion zugrunde gelegt wird, eine Extinktion bei einem geordneten Vorgang, etwa bei dem Durchgang einer ebenen Welle dadurch, daß ein Teil der Energie von den Resonatoren durch Strahlung zerstreut wird, oder nicht? Diese Frage wurde von Herrn Planck in seiner Dispersionstheorie im positiven Sinne beantwortet. Ich bin dagegen auf zwei verschiedenen Wegen zu dem Resultat gekommen, daß in einem optisch-homogenen Medium eine solche Zerstreuung nicht zustande kommen kann.

Ich komme m. a. W. zum Schluß, daß das Planckschе Modell überhaupt keine Rechenschaft über die Schwächung einer durchgehenden Welle zu geben imstande ist.

Speziell in meinem zweiten Aufsatze[1]) glaube ich gezeigt zu haben, daß das entgegengesetzte Resultat des Herrn Planck auf ein nicht einwandfreies Rechnen zurückgeführt werden muß.

Herr Planck[2]) betrachtet meine Rechnungen als inkorrekt. Aus seiner Motivierung glaube ich ersehen zu müssen, daß ich mißverstanden wurde. Herr Planck sagt u. a.: „Wenn man, wie Herr Mandelstam es im Unterschied zu der gewöhnlichen, auch von mir benutzten, abgekürzten Darstellung tut, bei Betrachtung der in einer kleinen Kugel enthaltenen Resonatoren statt des zeitlichen Mittelwerts der Momente die Einzelwerte benutzt, so steigert man allerdings damit die Genauigkeit um einen Grad."

Ich habe nun gar nicht genauer rechnen wollen, als es Herr Planck tut. Die Genauigkeitsgrenze, die auch ich festhalten will, ist von ihm selbst dadurch festgelegt, daß er in der Schwingungsgleichung eines Resonators[3]) das Glied mit $\dot{p}$ beibehält. Ich habe jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Berechnung der Differenz zwischen dem Mittelwert der Feldintensität und der erregenden Kraft Herr Planck diese Genauigkeit nicht wahrt, indem er Glieder von der Ordnung von $\dot{p}$ vernachlässsigt, und daß die Berücksichtigung aller Glieder diessr Ordnung für $\dot{p}$ den Koeffizienten 0 ergibt. Dieses entscheidet die prinzipielle Frage über die Extinktion im Gegensatz zu Herrn Planck, wie eingangs gesagt wurde. Weil ich nun mein Resultat vollständig aufrecht erhalten zu können glaube, will ich auf die Frage nochmals näher eingehen. Ich will eine etwas andere Darstellung wählen, welche mir physikalisch natürlicher zu sein scheint und zugleich den Einwand des Herrn Planck widerlegt: mein Resultat käme nur zustande infolge

1) L. Mandelstam, diese Zeitschrift 8, 608, 1907 und Ann. d. Physik (4) **23**, 626, 1907.

1) l. c. diese Zeitschrift.
2) M. Planck, diese Zeitschrift **8**, 906, 1907.
3) M. Planck, Sitzungsber. d. königl. Preuß. Akademie **24**, 486, 1902, Gl. (19).

Nichtbeachtens des Umstandes, daß die einzelnen Resonatoren ungleiche Momente besitzen.[1] Ich gehe wieder von den folgenden Grundgleichungen aus

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} &= c \operatorname{curl} \bar{H} \\ \bar{D} &= \bar{E} + 4\pi N \bar{p} \\ \frac{\partial \bar{H}}{\partial t} &= -c \operatorname{curl} \bar{E} \end{aligned}\right\} \quad (1)^2)$$

Darin bedeutet N die Zahl der Resonatoren pro Volumeinheit, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum; $\bar{E}$, $\bar{H}$, $\bar{p}$ sind Mittelwerte der elektrischen, bezw. magnetischen Feldintensität und des elektrischen Momentes der Resonatoren. Diese Mittelwerte müssen wir uns folgendermaßen gebildet denken. Wir greifen einen Raumteil R heraus, dessen lineare Dimensionen klein gegen die Wellenlänge sind, der aber noch sehr viele Resonatoren enthält. Bezeichnen wir mit E_P die tatsächlich vorhandene Feldintensität in irgendeinem Punkte P von R, so ist

$$R\bar{E} = \int_R E_P \, d\tau.$$

Wenn ferner p das Moment irgendeines Resonators in R bedeutet, so ist

$$N_1 \bar{p} = \Sigma p,$$

wo N_1 die Zahl der Resonatoren in R bezeichnet.

Ich betrachte einen linearpolarisierten Vorgang, etwa eine linearpolarisierte ebene Welle, so daß ich mich auf die Betrachtung einer Komponente, etwa der z-Komponente, der elektrischen Feldintensität und des Momentes beschränken kann. Bei den weiteren Auseinandersetzungen werde ich also unter elektrische Feldintensität und Moment immer die z-Komponente dieser Größen verstehen. Die Gl. (1) reduzieren sich nach Elimination von $\bar{H}$ auf:

$$\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial t^2} + 4\pi N \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial z^2}. \quad (1a)$$

Es soll eine Gleichung zwischen $\bar{E}$ und $\bar{p}$ aufgestellt werden.

Ich denke mir den Raum R in Zellen eingeteilt derart, daß jede Zelle nur einen Resonator enthält. Da nun der Abstand zweier Resonatoren immer sehr groß im Vergleich zu den linearen Dimensionen der Resonatoren selbst ist, so wird das gleiche auch für die linearen Dimensionen der Zellen gelten.

Im übrigen können wir alle Zellenräume uns gleich groß denken, so daß jedes Zellenvolumen C den Wert hat

$$C = \frac{1}{N}.$$

Wenn wir nun mit E_c den Mittelwert der Feldintensität über eine Zelle bezeichnen, so ist

$$N_1 \bar{E} = \sum^{N_1} E_c. \quad (2)$$

Wir betrachten irgendeinen Resonator $\mathfrak{R}$. Die Resonatoren denke ich mir gebildet durch bewegliche Elektronen, mit der Gesamtladung e und der konstanten Dichte ϱ, welche an eine Ruhelage durch eine quasi elastische Kraft gebunden sind. Über den Ursprung dieser Kraft sollen keine speziellen Voraussetzungen getroffen werden; sie gehört zu den inneren Kräften des Resonators. Sämtliche Resonatoren sollen gleich beschaffen sein. Die Bewegungsgleichung des Elektrons wird erhalten, indem man die Summe F aller auf das Elektron wirkenden Kräfte gleich 0 setzt,

$$\text{also } F = 0.$$

F setzt sich zusammen aus einem elektrischen und einem elektromagnetischen Teil. Wir wollen uns beschränken in Übereinstimmung mit Herrn Planck und anderen Autoren auf die Betrachtung der Glieder, welche linear in bezug auf die Feldintensität, die Geschwindigkeit und deren Ableitungen nach der Zeit sind. Infolgedessen brauchen wir uns weiter um den elektromagnetischen Teil der Kraft nicht zu kümmern.

Wir zerlegen nun E_c in zwei Summanden

$$E_c = E_{1c} + E_{2c}, \quad (3)$$

wo E_{1c} den Mittelwert des Teiles der Feldintensität bedeutet, welcher von außen herrührt und E_{2c} den Mittelwert des Teils, welcher von dem Elektron des in der Zelle gelegenen Resonators erzeugt wird. Wir zerlegen entsprechend F

$$F = F_1 + F_2 = 0. \quad (4)$$

F_1 bedeutet den Teil der Kraft, welcher von außen auf das Elektron wirkt; F_2 die inneren Kräfte des Resonators. Aus (3) und (4) erhalten wir

$$E_c = \left(E_{1c} - \frac{F_1}{e}\right) + \left(E_{2c} - \frac{F_2}{e}\right). \quad (5)$$

Die Größe in der ersten Klammer ist unabhängig von dem Moment des Resonators $\mathfrak{R}$. Sie ist gleich der Differenz zwischen dem Mittelwert der von außen herrührenden Feldintensität über die Zelle und der von außen herrührenden Feldintensität an der Stelle, wo sich der Resonator befindet. Es ist ebenso wahrscheinlich, daß diese Differenz positiv, wie daß sie negativ ist. Deswegen ist der wahrscheinliche Wert von

$$\Sigma\left(E_{1c} - \frac{F_1}{e}\right)$$

über eine große Zahl von Zellen $= 0$.

1) Auch die von Herrn Planck angedeutete Rechenentwicklung (l. c.) führt, soviel ich sehe, nicht zu einer Korrektion an meinem Resultat.

2) Diese Gleichungen reduzieren sich bei der zu behandelnden Frage auf die einfache Form (vgl. S. 4, 1a).

Es handelt sich jetzt um die Berechnung von

$$E_{2c} - \frac{F_2}{e}.$$

Es ist

$$\frac{F_2}{e} = -\frac{\varrho}{2e \cdot \tau \cdot c^2} \int_C d\tau' \int_\tau \frac{r^2 + (z'-z)^2}{r^3} d\tau \frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{2}{3c^3} \frac{d^3 p}{dt^3} - \alpha p.^1) \quad (6)$$

τ bezeichnet das Volumen des Elektrons, $-e\alpha p$ ist die quasi elastische Kraft.

Der Koeffizient von $-\frac{d^2 p}{dt^2}$ ist nichts anderes als $\frac{m}{e^2}$, wo m die Masse des Elektrons bedeutet.

Es ist weiter

$$E_{2c} = -\frac{\varrho}{2e\,C c^2} \int_C d\tau' \int_\tau \frac{r^2 + (z'-z)^2}{r^3} d\tau \frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{2}{3c^3} \frac{d^3 p}{dt^3} - \frac{1}{C} \int_C \frac{\partial \varphi}{\partial z'} d\tau. \quad (7)$$

Denn es ist für jeden Punkt P der Zelle

$$E_{2P} = -\frac{\varrho}{2ec^2} \int_\tau \frac{r^2 + (z'-z)^2}{r^3} d\tau \frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{2}{3c^3} \frac{d^3 p}{dt^3} - \frac{\partial \varphi}{\partial z'}.^2) \quad (8)$$

Darin bedeutet r den Abstand zwischen einem Punkte $P(x'y'z')$ der Zelle und einem Punkte (xyz) des Elektrons in einem bestimmten Moment; φ das elektrostatische Potential ebenfalls in einem bestimmten Moment, also das elektrostatische Potential des um die Strecke $\frac{p}{e}$ aus der Ruhelage verschobenen Elektrons.

Wir können und wollen in der Gl. (7) rechts den Mittelwert des elektrostatischen Feldes abziehen, welches das Elektron in seiner Ruhelage erzeugt. Wir können es tun, weil dieses Feld ein Potential besitzt, von der Zeit unabhängig ist und somit aus den Gl. (1) herausfällt. Wir wollen es tun, um den Ausdruck E_{2c} auf eine bequeme Form zu bringen.[3])

Wir bezeichnen das Potential des ruhenden Elektrons mit φ_1 und wollen nun den Ausdruck $B = -\frac{1}{C} \int_C \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z'} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial z'} \right) d\tau$ berechnen. Es ist

$$\int_C \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z'} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial z'} \right) d\tau = \int (\varphi - \varphi_1) \cos(\nu z)\, do$$

integriert über die Oberfläche o der Zelle (ν = äußere Normale), φ entsteht aus φ_1, indem man das Elektron um die kleine Strecke $\frac{p}{e}$ in der Richtung der z-Achse verschiebt. Da diese Strecke sehr klein im Vergleich zu den Dimensionen der Zelle ist, so können wir schreiben:

$$\varphi - \varphi_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{p}{e} = p \frac{\cos(rz)}{r^2},$$

es ist also

$$B = -p \int \frac{\cos(rz)\cos(\nu z)}{r^2} do.$$

B hat allerdings einen unbestimmten Wert, solange man keine Annahme über die Gestalt der Zelle macht. Die Überlegung erlaubt aber, B einen bestimmten Wert zuzuschreiben. Die Einteilung in Zellen, also auch die Form jeder Zelle, ist ganz unabhängig von der Wahl des Polarisationszustandes. Wir könnten z. B. genau dieselbe Zelleneinteilung haben und etwa y als Richtung der Feldintensität nehmen.

Dann hätte B den Wert B'.

$$B' = -p \int \frac{\cos(ry)\cos(\nu y)}{r^2} do,$$

oder entsprechend

$$B'' = -p \int \frac{\cos(rx)\cos(\nu x)}{r^2} do.$$

Als wahrscheinlichen Wert von B werden wir also den Mittelwert aus diesen drei verschiedenen Werten betrachten können.

Dann ergibt sich aber

$$B = -\frac{p}{3C} \int \frac{\cos(\nu z)\cos(rz) + \cos(\nu y)\cos(ry) + \cos(\nu x)\cos(rx)}{r^2} do = -\frac{4\pi}{3C} p = -\frac{4\pi N}{3} p.$$

Die Gl. (7) lautet nun:

$$E_{2c} = -\frac{\varrho}{2e\,C c^2} \int_C d\tau' \int_\tau \frac{r^2 + (z'-z)^2}{r^2} d\tau \cdot \frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{2}{3e} \frac{d^3 p}{dt^3} - \frac{4\pi N}{3} p. \quad (7a)$$

Wir bezeichnen den Koeffizienten von $\frac{d^2 p}{dt^2}$ in Gl. (7a) mit A. Dann wird die Gl. (5) mit Benutzung von (6) und (7a)

$$E_e = \left(E_{1c} - \frac{F_1}{e} \right) + \left(\frac{m}{e^2} - A \right) \frac{d^2 p}{dt^2} + \left(\alpha - \frac{4\pi N}{3} \right) p. \quad (9)$$

---

1) Vgl. H. A. Lorentz, Encyklopädie der Math. Wissenschaften $\mathbf{V}_2$, 190, 1904.

2) Vgl. H. A. Lorentz, l. c., S. 189ff.

3) Physikalisch hat das offenbar folgende Bedeutung: das Molekül ist im Ruhezustand neutral. Es ist also eine Ladung vorhanden, welche jedenfalls in größeren Entfernungen ein gleich großes und dem Vorzeichen nach entgegengesetztes Potential besitzt, wie das bewegliche Elektron in seiner Ruhelage.

Nun ist A sehr klein im Vergleich zu $\frac{m}{e^2}$, denn A und $\frac{m}{e^2}$ sind, wie die Gl. (6) und (7) zeigen, Mittelwerte eines und desselben Ausdruckes, nämlich des ersten Integrals der Gl. (8). $\frac{m}{e^2}$ ist aber der Mittelwert über den Raum des Elektrons, A dagegen über den im Vergleich dazu sehr großen Raum der Zelle. Der Ausdruck selbst, von welchem der Mittelwert genommen wird, nimmt aber außerhalb des Elektrons mit zunehmendem r ab.

Dieselbe Gl. (9) gilt für jeden Resonator. Wir bilden

$$\frac{\sum^{N_1} E_c}{N_1}.$$

Und erhalten, indem wir das über $\left(E_{1c} - \frac{F_1}{e}\right)$ Gesagte berücksichtigen,

$$\bar{E} = \frac{m}{e^2}\frac{d^2\bar{p}}{dt^2} + \left(\alpha - \frac{4\pi N}{3}\right)\bar{p}.$$

Diese Gl. in Verbindung mit Gl. (1a) gestattet den Brechungsexponenten zu bestimmen. Dieser ergibt sich reell; es ist also keine Extinktion durch Zerstreuung vorhanden.

Das wesentliche Resultat der ganzen Betrachtung liegt bereits in der Form der Gl. (9). Aus ihr folgt, daß in der Verknüpfungsgleichung zwischen $\bar{p}$ und $\bar{E}$ das Glied $\frac{2}{3c^3}\frac{d^3\bar{p}}{dt^3}$, welches bei Herrn Planck die Extinktion bestimmt, herausfällt, und zwar unabhängig davon, ob die anderen Resonatoren dasselbe Moment haben oder nicht.

Dieses Resultat hat nichts zu tun mit dem Übergang, durch welchen man von E_c zu $\bar{E}$ gelangt; ebensowenig mit den Werten der Zusatzglieder, die an den Koeffizienten $\frac{m}{e^2}$ und α anzubringen sind.

Es kommt, wie die Gl. (6) und (7) zeigen, aus folgendem Grunde zustande:

Das schwingende Elektron übt denjenigen Teil der Kraft, welcher seine eigene Dämpfung bedingt, nicht nur auf sich selbst aus, sondern auf jede Ladung e, die sich von ihm in einem gegen die Wellenlänge kleinen Abstand befindet.[1]) Daß es so sein muß, ist physikalisch leicht einzusehen: Gesetzt, man hätte zwei Resonatoren in einem gegen die Wellenlänge kleinen Abstande voneinander. Man erteilt ihnen gleiche, aber entgegengesetzt gerichtete Momente und läßt sie dann ohne neue Energiezufuhr schwingen. Die Dämpfung durch Strahlung muß in diesem Falle sehr klein sein im Vergleich zu der Dämpfung durch Strahlung beim Schwingen eines einzelnen Resonators. D. h. aber, daß der dämpfende Teil der Kraft, welche das Elektron auf sich selbst ausübt, durch einen entsprechenden Teil der Kraft, welche von dem anderen Elektron auf ihn wirkt, kompensiert wird.

Straßburg i/E., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 13. März 1908.)

1) Mit anderen Worten: Die Feldintensität eines schwingenden Elektrons hat als Bestandteil in allen Entfernungen, die klein gegen die Wellenlänge sind, das konstante Glied: $\frac{2}{3c^3}\frac{d^3\bar{p}}{dt^3}$. Deshalb fällt in der Gl., welche die Feldintensität in der Umgebung eines schwingenden Elektrons mit seinem Moment verbindet, dieses Glied weg.

Elektronentheorie und Valenzlehre.

Von Hugo Kauffmann.

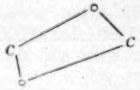
Die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Abhandlung von J. Stark[1]) über „Energetik und Chemie der Bandenspektra" gibt mir Veranlassung, zum gleichen Thema das Wort zu ergreifen. Meine Untersuchungen über die Lumineszenz- und Fluoreszenzerscheinungen, ferner über den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution haben mich schon längst zu ähnlichen Vorstellungen, naturgemäß mehr nach chemischer Richtung hin, gedrängt.

1. Die Schwierigkeit jeder elektrochemischen Theorie besteht schon seit Berzelius' Zeiten in dem Dualismus, der zwischen positivierenden und negativierenden Bestandteilen eines Moleküls bald versteckter, bald klarer hervortritt. Wenn auch in der Lehre von der elektrolytischen Dissoziation dieser Dualismus für die Salze, Säuren und Basen eine befriedigende, leicht verständliche Erklärung gefunden hat, so bleibt für die große Anzahl organischer Verbindungen und für viele anorganische Stoffe, die in Lösungen keine Ionen bilden, dieser Widerspruch in vollem Maße bestehen.

Die Elektronentheorie gestattet, diesen Dualismus zu umgehen, und darin liegt ihre große Bedeutung für die Chemie. Jeder Valenz entspricht ein Elektron, von Stark Valenzelektron genannt. Die Atome elektropositiver Elemente sind befähigt, Elektronen abzugeben, die Atome elektronegativer Elemente dagegen, Elektronen aufzunehmen. Die Kohlenstoffatome nehmen eine gewisse Mittelstellung ein. Sind zwei Kohlenstoffatome aneinander gebunden, so werden die Elektronen von beiden Atomen gleichzeitig beeinflußt. Symbolisch läßt sich dies folgendermaßen darstellen:

1) Diese Zeitschr. **9**, 85, 1908.

Jeder kleine Kreis bedeutet ein Elektron, jeder Strich ein Kraftliniensystem, das vom Elektron zum Atom führt. In der Regel wird das Bild weniger symmetrisch zu gestalten sein, sondern eher so aussehen:



Allgemein wird eine einfache Bindung zwischen den beiden Atomen eines beliebigen Moleküls AB das Bild

erhalten, wobei je nach dem elektrischen Charakter die beiden Elemente A und B die Elektronen bald näher, bald weiter von A zu liegen kommen.

Die Summe der Kraftlinien, die von A über die Elektronen und zwar über beide hinweg nach B führen, mißt die Valenz von A und muß gleich der Einheit sein, wenn A einwertig vorausgesetzt wird. Diese Summe ist ebenso groß als die Gesamtheit der Kraftlinien, die von einem einzigen Elektron ausgehen. Das gleiche gilt für die Kraftlinien, die von B ausgehen.

Wie viele der Kraftlinien von A über das eine Elektron, wie viele über das andere führen, kann nur experimentell ermittelt werden.

2. Die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen nimmt die Gestalt von Fig. 1 an, wobei nur der Einfachheit halber eine symmetrische Zeichnung gewählt ist.

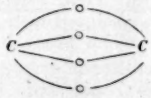


Fig. 1.

Die Zahl der Kraftlinien, die in den äußeren Raum gedrängt wird, ist infolge der stärkeren Anhäufung von Elektronen eine größere als bei der einfachen Bindung. — Soll eine Reaktion zwischen zwei Molekülen eintreten, so ist erforderlich, daß das eine Molekül in den Bereich der Kraftlinien des andern gelange. Je weiter hinaus sich nun die Kraftlinien gleich Fangarmen in den Außenraum erstrecken, um so reaktionsfähiger sind die Moleküle, und so ergibt sich aus der Elektronentheorie die große Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung als einfache Konsequenz.

Auf die dreifache Bindung ist der Schluß leicht zu übertragen.

3. Sind in einem Molekül mehr als zwei Atome zugegen, so besteht die Möglichkeit, daß die vorhandenen Elektronen mit mehreren Atomen in Bindung stehen. Haben wir in einem Molekül, das eine Kette von drei mehrwertigen Atomen $A_1 \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow A_3$ enthält, so kann für irgendeines, vielleicht auch für mehrere Elektronen, nachstehender Bindungstypus eintreten:

Fig. 2.

Die Symbole $\leftrightarrow$ haben denselben Sinn wie bei Stark und werden angewandt, wenn auf die an einer Verkettung zweier Atome beteiligten Elektronen keine Rücksicht genommen werden soll.

In der Sprache der Thieleschen Lehre von der Partialvalenz wird dieser Bindungstypus durch das Schema ausgedrückt:

$$A_1 \overset{\frown}{—} A_2 — A_3$$

und bedeutet dann nichts anderes, als daß eine Valenz des Atoms A_2 sich teils mit der Valenz des Atoms A_1 teils mit der des Atoms A_3 absättigt. Mit andern Worten: die Valenz des Atoms A_2 ist teilbar. Wir erkennen somit, daß die Teilbarkeit der Valenz eine unumgängliche Forderung der Elektronentheorie ist.

4. Jedes Elektron bedingt, daß im Raume sich Kraftlinien ausbreiten. In den Molekülen, die mehrere Atome enthalten, sind also mehrere Kraftliniensysteme gleichzeitig vorhanden. Diese Systeme überlagern sich, wodurch ein neues Kraftlinienfeld erzeugt wird, das die Resultierende sämtlicher anwesender Kraftlinienfelder darstellt. Die Kraftlinien dieses resultierenden Systems mögen einen Verlauf nehmen, wie sie wollen, nur sich zu durchschneiden vermögen sie nicht.[1])

Für die Chemie ist diese Überlegung von großer Bedeutung, denn in ihr liegt der Grund verborgen, der veranlaßte, eine Unteilbarkeit der Valenz vorauszusetzen.

Ein Beispiel möge dies zeigen. Ist die Valenz beliebig teilbar, so ist zu erwarten, daß im Methan CH_4 die vier Wasserstoffatome nicht nur je mit einer Valenz des Kohlenstoffatoms, sondern gleich mit allen vier Valenzen in Ver-

1) Der Beweis läßt sich mathematisch sehr leicht führen.

kettung stehen. Eine geometrische Überlegung zeigt uns aber sofort, daß in diesem Falle die vier Kraftliniensysteme, die von den Wasserstoffatomen ausgehen, sich durchschneiden müssen, ein Umstand, der dem eben abgeleiteten Prinzip widerspricht. Es bleibt also nur noch übrig, daß jedes Wasserstoffatom seine Kraftlinien nur nach einer einzigen Kohlenstoffvalenz sendet. Zu jeder Kohlenstoffvalenz gehört also nur eine einzige Wasserstoffvalenz.

Daß im Methan an jeder Kohlenstoffvalenz eine ganze Wasserstoffvalenz gekettet ist, ist somit der Ausfluß lediglich geometrischer Verhältnisse und beweist noch keineswegs die Unteilbarkeit der Valenz, wie bisher angenommen wurde. — Diese Überlegung trifft für alle anderen gesättigten Verbindungen zu.

5. Von besonderem Interesse sind die ungesättigten Körper mit mehreren einander konjugierten Doppelbindungen, da an diesen Stoffen die Theorie der teilbaren Valenzen aus rein chemischen Gründen bereits festen Fuß gefaßt hat. Thiele hat an ihnen die Theorie der Partialvalenzen entwickelt. Charakteristisch für ein System konjugierter Doppelbindungen ist, daß diese Bindungen an benachbarten Atomen sich befinden. Der strukturchemische Ausdruck für diese Art der Verkettung ist, falls es sich beispielsweise nur um Kohlenstoffatome handelt, folgender:

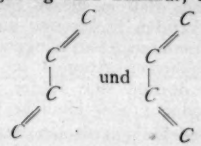
$$C{=}C{-}C{=}C.$$

Die beiden Doppelbindungen sind nicht mehr unabhängig voneinander und bilden zusammen ein neues System, das andere Reaktionen eingehen und ganz andere Reaktionsfähigkeit aufweisen kann als eine einzelne Doppelbindung. Die Lehre von den Partialvalenzen nimmt eine Teilung der Valenzen und einen Ausgleich der Teilvalenzen in nachstehendem Sinne an:

$$C{=}C{-}C{=}C.$$

Auch in physikalischer Hinsicht sind solche Systeme sehr häufig ausgezeichnet; es kann eine überaus große Steigerung der Molekularrefraktion und -dispersion eintreten; auch die magnetische Molekularrotation unterliegt einer abnormen Erhöhung. Hervorzuheben ist aber vor allem, daß die in diesen Systemen vorhandene Häufung der Doppelbindungen Farbe, d. h. ein Absorptionsvermögen für Licht, hervorzurufen vermag. So sind z. B. in den von Thiele entdeckten intensiv gelben Fulvenen drei Kohlenstoffdoppelbindungen einander konjugiert.

Die Übertragung von Systemen konjugierter Doppelbindungen in die Elektronentheorie ist nicht eindeutig, und zwar deswegen nicht, weil man vorerst über die räumliche Lagerung der beteiligten Atome nichts weiß. Zwei Grenzfälle der Lagerung sind denkbar, nämlich:



und jedem entspricht eine andere Verteilung der Elektronen, etwa folgende:

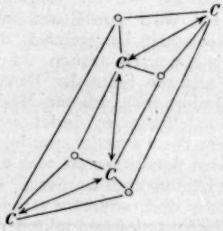


Fig. 3.

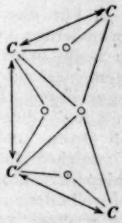


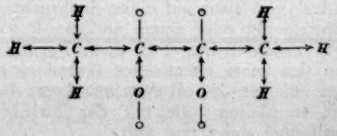
Fig. 4.

Außerdem sind aber noch andere Bilder denkbar. Erst auf dem Wege diesbezüglicher Untersuchungen kann ermittelt werden, welches Bild man in einem gegebenen Fall der chemischen Konstitutionsformel zuordnen soll.

Eine Schlußfolgerung allgemeiner Art dürfte sich aus diesen, die Lage der Elektronen andeutenden Bildern indessen doch ziehen lassen. In jeder Figur sind, wie die Übertragung der Lehre von den Partialvalenzen in die Elektronentheorie es verlangt, Elektronen eingezeichnet, die gleichzeitig an mindestens drei Atomen haften. Nun bedeutet das Auftreten von Farbe soviel wie die Gegenwart gelockerter Elektronen. Wir hätten also zu schließen, daß die Verkettung eines Elektrons mit mehr als zwei Atomen eine Lockerung und eine größere Beweglichkeit desselben zur Folge haben kann.

Diese Überlegung führt zu einer anderen Auffassung über den Ort und die Bindung der Elektronen in farbigen organischen Stoffen als sie von Stark ausgesprochen worden ist. Speziell bei den beiden Beispielen Chinon und Diacetyl[1]) spielt die Verteilung der Partial-

1) Stark vermutet folgendes Schema:



valenzen zweifellos eine Rolle, und es ist daher wahrscheinlich, daß in diesen Stoffen die die Farbe bewirkenden Elektronen nicht an einem einzigen bestimmten Atom hängen, sondern mit drei oder mehreren Atomen in Verknüpfung stehen. Es dürften sich Bilder von der Art der Fig. 3 oder 4 oder ähnliche darbieten.

Die Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen kann wohl in der Hauptsache nur von künftigen Untersuchungen erbracht werden. Versuche nach dieser Richtung hin sind im Gange.

6. Für das Benzol wird von Stark eine Formulierung vorgeschlagen, bei welcher drei der sechs gelockerten Valenzelektronen auf der einen, drei auf der anderen Seite des Benzolringes liegen. Konstruiert man sich ein Modell auf Grund dieser Vorstellung, so findet man, daß Ortho- und Meta-Disubstitutionsprodukte, bei welchen die beiden Substituenten von verschiedener Natur sind, je in zwei Isomeren, die Spiegelbilder zueinander sind, auftreten müssen. Die Spaltung von Disubstitutionsprodukten des Benzols in zwei Isomere ist, wenn auch aus anderen Gründen, schon oft versucht worden, bis jetzt ohne Erfolg, so daß also in rein chemischen Tatsachen keine Stütze für diese Formulierung des Benzolringes zu sehen ist. Durch eine andere Formulierung beseitigt man jedoch die eben erhobenen Einwände. Folgende Formel scheint besser dem Zweck zu entsprechen:

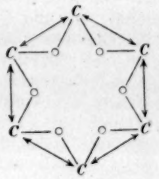
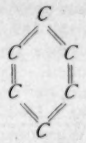


Fig. 5.

Denn erstens stellt sie nichts anderes dar als die Übertragung der von Thiele entwickelten Benzolformel in die Elektronentheorie, und zweitens ist sie eines von den wenigen Schemata, die ohne eine gegenseitige Durchschneidung von Kraftlinien gezeichnet werden können.

Nur eine zweite Formel wäre noch denkbar, nämlich eine solche, bei welcher sich drei Elektronen oberhalb, drei unterhalb des Benzolringes befinden, und zwar auf einer Senkrechten, die im Mittelpunkt oder einem anderen Punkt des Ringes errichtet ist. Für diese Formulierung lassen sich keine chemischen Gründe ins Feld führen, und so ist es zweckmäßiger, bei der ersten zu bleiben, die mit der Thieleschen Benzolformel steigt und fällt.



Benzolformel nach Thiele.

7. Zum Schluß möchte ich mir noch eine Bemerkung gestatten zu den Anschauungen, die Stark über den Einfluß der Konstitution auf die Farbe und auf die Fluoreszenz äußert. Er schreibt, daß wir für die nach Ultraviolett abschattierten Absorptionsbanden organischer Substanzen, so für chinoid konstruierte Verbindungen keine Fluoreszenz erwarten dürfen. Damit bin ich einverstanden, denn bei meinen Fluoreszenzuntersuchungen mit festen und gelösten Stoffen bin ich noch keinem echten Chinon begegnet, das fluoreszierte. Nun zieht aber Stark in seine Überlegungen Substanzen, welche die Nitrogruppe enthalten, mit herein, geleitet von der Anschauung, daß farbige Nitrokörper von chinoider Struktur seien und darum nicht fluoreszieren. Dem halte ich entgegen, daß Nitrokörper sehr wohl fluoreszieren können. Ich habe in der letzten Zeit sehr viele Nitrokörper hergestellt und häufig Fluoreszenz angetroffen. Bei Nitranilinen ist sie vorhanden und kann durch Substitution so gesteigert werden, daß sie noch in einigen Metern Entfernung von einer Quecksilberlampe konstatierbar ist. Ich werde demnächst hierüber veröffentlichen.

Ähnlich dürfte die Sachlage für Azofarbstoffe sein. Es gibt einige *o*-Oxyazokörper, die fluoreszieren, manche sehr schön. Sie sind Derivate des Benzolazo-β-naphthols.

Durch die jüngsten Untersuchungen von Auwers über diese Substanzen sind übrigens die letzten chemischen Zweifel beseitigt, und man wird wohl jetzt allgemein die Oxy-Azofarbstoffe nicht mehr als chinoid betrachten.

(Eingegangen 25. März 1908.)

Bemerkungen zur Theorie der durch äußere Einwirkung erzeugten Doppelbrechung.

Von F. Pockels.

In letzter Zeit ist mehrfach die Frage erörtert worden, ob, bezw. inwieweit sich die Doppelbrechung lediglich durch anisotrope Anordnung der Kristallmoleküle erklären läßt.[1])

1) F. Braun, diese Zeitschr. **5**, 199, 1904; O. Wiener, ibid. **5**, 332, 1904; F. Braun, Ann. d. Phys. **16**, 278, 1905; T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. A. **77**, 170, 1906; A. **80**, 28, 1907.

Im folgenden soll von den in dieser Richtung unternommenen Versuchen derjenige von Havelock (s. u.) einer Prüfung unterzogen werden, da nur dieser von den Grundlagen der erweiterten elektromagnetischen Theorie ausgeht und somit der Dispersion Rechnung trägt.

Nach der Annahme Havelocks sollen die Gleichungen für die elektrische Polarisation der Moleküle in einem optisch anisotropen Körper nur dadurch von den für einen isotropen Körper gültigen verschieden sein, daß die Rückwirkung der übrigen Moleküle auf das betrachtete von der Richtung des äußeren Feldes abhängig ist, während sich die einzelnen Moleküle selbst auch hinsichtlich ihrer Eigenschwingungen isotrop verhalten. Die erwähnte Rückwirkung wird in der Weise berechnet, daß man um das betrachtete Molekül herum einen Raum abgrenzt, der, obgleich er noch klein ist gegen die Wellenlänge, sehr viele Moleküle enthält. Die Wirkung der außerhalb desselben liegenden Moleküle ist dann ersetzbar durch die eines homogenen, gleichförmig polarisierten Mediums, und jene der innerhalb liegenden Moleküle kann bei ganz unregelmäßiger (isotroper) oder dem regulären Kristallsystem entsprechender Anordnung null gesetzt werden, wenn man den Hohlraum kugelförmig wählt. Bei einer anderen, aber von der regulären wenig abweichenden Raumgitteranordnung der Moleküle kann man nun nach Larmor[1]) annehmen, daß es eine bestimmte ellipsoidische Gestalt des abzugrenzenden Raumes gibt, für welche dasselbe gilt. Diese Erwägung bildet die Grundlage für die Rechnung Havelocks, die derselbe zunächst für den Fall einer einachsigen Struktur durchführt. Es ergibt sich daraus u. a. eine gewisse Beziehung für die Dispersion der Doppelbrechung, welche sich beim Quarz zwar als gut erfüllt zeigt, in anderen Fällen aber nicht. Demnach kommt Havelock zu dem Resultat, daß die natürliche Doppelbrechung der Kristalle im allgemeinen nicht durch anisotrope Anordnung isotroper Moleküle erklärbar ist, — wie es ja von vornherein zu erwarten war, da anderenfalls kein Grund für das Zustandekommen der regelmäßigen anisotropen Anordnung vorhanden wäre, und stets sämtliche physikalische Eigenschaften in der Symmetrie mit den optischen übereinstimmen müßten. Dagegen glaubt Havelock, daß die in Rede stehende Erklärungsweise auf die durch mechanische, elektrische oder magnetische Einwirkung in isotropen Medien künstlich erzeugte Doppelbrechung, oder auf die durch solche Einwirkung hervorgerufene Veränderung der Doppelbrechung von Kristallen, anwendbar sei. Eine Prüfung der Folgerungen aus dieser Annahme hat er indessen nur in einem Falle, nämlich an der Doppelbrechung des Schwefelkohlenstoffs im elektrischen Felde nach den Beobachtungen von Blackwell (Proc. Amer. Acad. **41**, 647, 1906) vorgenommen, wo er sie bestätigt findet; für die mechanisch erzeugte Doppelbrechung, bei der ja eigentlich der Versuch einer Erklärung durch bloße Änderung der Molekularabstände am nächsten liegt, hat er hingegen das vorliegende Beobachtungsmaterial[1]) nicht herangezogen. Es soll daher im folgenden untersucht werden, ob das letztere ebenfalls mit der Havelockschen Theorie im Einklang steht.

1) Proc. Roy. Soc. **77**, 180.

Bei ursprünglich optisch isotropen Körpern, die durch eine geringe Deformation optisch einachsig gemacht sind, ergibt diese Theorie für den außerordentlichen und ordentlichen Hauptbrechungsindex (n_e bezw. n_o) die Beziehungen:

$$\begin{aligned} n_e &= n - {}^2/_{15}\,\frac{(n^2-1)^2}{n}\cdot\varepsilon \\ n_o &= n + {}^1/_{15}\,\frac{(n^2-1)^2}{n}\cdot\varepsilon; \end{aligned} \qquad (1)$$

darin bedeutet n den Brechungsindex des isotropen Körpers bei gleicher Dichte, und ε die Elliptizität des oben erwähnten Raumteils, der die sich in ihrer Wirkung auf den Mittelpunkt kompensierenden Moleküle enthält und im vorliegenden Falle natürlich Rotationssymmetrie besitzt, d. h. es ist $1+\varepsilon$ das Verhältnis der polaren zur äquatorialen Achse dieses Ellipsoids.

Die vorstehenden Formeln enthalten folgende Sätze:

1. Die Änderungen der beiden Brechungsindizes bei einer Deformation, welche Rotationssymmetrie besitzt und die Dichte ungeändert läßt, erfolgen in entgegengesetztem Sinne, und diejenige des außerordentlichen Brechungsindex ist doppelt so groß, wie die des ordentlichen.

2. Die Differenz $n_o - n_e$ besitzt das Vorzeichen von ε.

3. Die Dispersion der Doppelbrechung, d. h. die Abhängigkeit der Differenz $n_o - n_e$ von der Wellenlänge, ist durch diejenige des Faktors $\frac{(n^2-1)^2}{n}$ bestimmt.

Was zunächst den ersten Satz betrifft, so ist derselbe gar nicht, wie Havelock meint, eine Konsequenz seiner auf die Annahme isotroper Moleküle gegründeten Theorie, sondern gilt auf alle Fälle, sofern nur die Deformationen und optischen Änderungen klein genug sind.

1) Für isotrope Körper (Glas): F. Pockels, Ann. d. Phys. **7**, 745; **9**, 220, 1902; **11**, 651, 1903; L. N. G. Filon, Cambridge Phil. Soc. Proc. **11**, 478, 1902; **12**, 55, 1903; 313, 1904; Phil. Trans. London A, **207**, 263, 1907.

Denn er ergibt sich folgendermaßen aus der rein phänomenologischen Theorie der mechanisch erzeugten Doppelbrechung, wie sie zuerst von F. Neumann aufgestellt worden ist. Nach Neumanns Ansatz[1]) sind die Hauptlichtgeschwindigkeiten a, b, c des deformierten Mediums lineare Funktionen der Hauptdilatationen x_x, y_y, z_z, die zufolge der Bedingung, daß die optische Symmetrie mit derjenigen des Dilatationsellipsoids übereinstimmen muß, die Form haben:

$$\begin{aligned} a &= v + q\,x_x + p\,y_y + p\,z_z \\ b &= v + p\,x_x + q\,y_y + p\,z_z \\ c &= v + p\,x_x + p\,y_y + q\,z_z\,, \end{aligned} \qquad (2)$$

wo v die ursprüngliche Lichtgeschwindigkeit, p und q für eine bestimmte Wellenlänge Konstanten sind. Angewendet auf eine Deformation, die rings um die z-Achse gleich ist und der kubischen Dilatation null entspricht, ergeben diese Formeln:

$$\begin{aligned} a &= v + {}^1/_2\,(p-q)\,z_z \\ c &= v + (q-p)\,z_z, \end{aligned}$$

also, da $a/v = n/n_o$, $c/v = n/n_e$ ist:

$$\frac{n}{n_o} - 1 = {}^1/_2\left(1 - \frac{n}{n_e}\right) = {}^1/_2\frac{p-q}{v}\,z_z. \qquad (3)$$

Mit Rücksicht auf die vorausgesetzte Kleinheit der Änderungen folgt hieraus auch

$$\frac{n_o - n}{n} = {}^1/_2\,\frac{n - n_e}{n},$$

d. i. der erste der obigen Sätze. Die experimentelle Bestätigung desselben kann demnach weder für noch gegen die Havelocksche Annahme etwas entscheiden. In der Tat hat Voigt[2]) aus der von dieser abweichenden Annahme, daß durch die Deformation die intramolekularen Eigenschwingungen geändert und die Moleküle selbst anisotrop werden, Formeln abgeleitet, die mit den Neumannschen praktisch gleichbedeutend sind.

Anders verhält es sich mit den Folgerungen 2 und 3. Über die Beziehung der Größe ε zur Deformation wird in der Abhandlung Havelocks nichts gesagt. Man wird aber, wenn man auch das S. 315 erwähnte Ellipsoid, dessen Achsenverhältnis $1+\varepsilon$ ist, wohl nicht ohne weiteres dem Dilatationsellipsoid ähnlich setzen darf, doch annehmen müssen, daß es abgeplattet oder verlängert ist, je nachdem dies von letzterem gilt. Dann ist also $1+\varepsilon > 1$ im Falle einseitiger Dehnung, < 1 im Falle einseitiger Kompression, oder es hat ε dasselbe Vorzeichen wie z_z. Somit müßte nach Havelock $n_o - n_e > 0$ sein für einseitige Dehnung, < 0 für Kompression, oder eine isotrope Substanz müßte durch einseitige Dehnung negativ einachsig, durch einseitige Kompression positiv einachsig werden. Bekanntlich ist aber das umgekehrte Verhalten das normale; der obige Sinn der Doppelbrechung ist, wenn man von gewissen zähflüssigen oder plastischen Substanzen absieht, nur an schwerstem Flintglas beobachtet worden.[1]) Die Erfahrung steht hier also in Widerspruch zu der Folgerung aus der Annahme Havelocks. Dasselbe gilt von der Doppelbrechung von Kristallen des regulären Systems durch Dilatation oder Kompression in der Richtung einer vierzähligen oder dreizähligen Symmetrieachse, auf welche die Formeln (1) ebenfalls anwendbar sein müßten. Denn die hierüber vorliegenden Beobachtungen[2]) haben gezeigt, daß das Vorzeichen der durch einseitigen Druck erzeugten einachsigen Doppelbrechung verschieden sein kann sowohl für gleiche Druckrichtung bei verschiedenen Substanzen (es ist z. B. für Druck parallel den vierzähligen Achsen bei Steinsalz —, bei Sylvin +), als auch für verschiedene Druckrichtung an demselben Kristall (Sylvin, Flußspat).

Die dritte, sich auf die Dispersion der Doppelbrechung beziehende Folgerung (S. 315) gestattet eine qualitative Prüfung an den S. 315 zitierten Beobachtungen an Gläsern. Es müßte danach nämlich die absolute Stärke der durch einseitigen Druck oder Zug erzeugten Doppelbrechung einer und derselben isotropen Substanz immer mit abnehmender Wellenlänge wachsen, sofern die betreffende Substanz selbst normale Dispersion besitzt; denn es ist

$$\frac{d}{d\lambda}\,\frac{(n^2-1)^2}{n} = (n^2-1)\left(3 + \frac{1}{n^2}\right)\frac{dn}{d\lambda}. \qquad (4)$$

Dies trifft nun allerdings in den meisten Fällen zu, nur eines der von mir untersuchten Flintgläser (N_o *O* 500) scheint eine Ausnahme zu machen.[3]) Aber die aus vorstehender Gleichung folgende Beziehung, daß die relative Dispersion der Doppelbrechung das $\frac{3n^2+1}{n^2-1}$-fache der relativen Dispersion von n selbst sein müßte, ist keineswegs erfüllt. Am auffälligsten ist die Abweichung an dem von mir untersuchten Flintglas mit etwa 75 Proz. *Pb O*, wo die Doppelbrechung für *Tl*-Licht beinahe doppelt so stark ist als für *Li*-Licht (l. c., S. 765). Auch ist aus der beobachteten Abhängigkeit der Doppelbrechung und ihrer Dispersion von der Zusammensetzung des Glases mit Sicherheit zu schließen, daß es Gläser gibt, die für eine bestimmte Farbe gar nicht doppelbrechend werden,

1) Vgl. z. B. des Verf. Lehrb. d. Kristalloptik, S. 461.
2) W. Voigt, Ann. d. Phys. **6**, 459, 1901.

1) F. Pockels, diese Zeitschr. **2**, 693, 1901; Ann. d. Phys. **7**, 762, 1902.
2) F. Pockels, Wied. Ann. **37**, 372, 1889; **39**, 440, 1890; Lehrb. d. Kristalloptik, S. 480.
3) F. Pockels, Ann. d. Phys. **7**, 759; **11**, 652.

bei denen also $n_e - n_o$ innerhalb des Spektrums das Zeichen wechselt, und sein absoluter Betrag somit an einer Stelle ein Minimum (o) besitzt. Dies ist mit den aus der Havelockschen Annahme gezogenen Folgerungen keinesfalls verträglich.

Schließlich wollen wir noch eine Folgerung Havelocks für einachsige Kristalle einer Prüfung unterziehen. Nachdem sich gezeigt hatte, daß die natürliche Doppelbrechung derselben im allgemeinen nicht durch die bloße Anordnung ihrer Moleküle erklärbar ist, berechnet Havelock den Einfluß einer Änderung der letzteren, welche die ursprüngliche Symmetrie bestehen läßt, auf die Hauptbrechungsindizes. Er findet:

$$n_e = n_e^0 - {}^2/_{15}\frac{(n_e^{0\,2}-1)^2}{n_e^0}\,\varepsilon,$$
$$n_o = n_o^0 + {}^1/_{15}\frac{(n_o^{0\,2}-1)^2}{n_o^0}\,\varepsilon, \qquad (5)$$

wo der Index ^{0} die ursprünglichen Werte der Hauptbrechungsindizes bezeichnet. Diese Formeln sollen also z. B. die Veränderung der Brechungsindizes durch eine rings um die Hauptachse (z) symmetrische Deformation, bei der die Dichte unverändert bleibt, bestimmen. Nun ergibt die allgemeine Theorie der Änderung der Doppelbrechung durch Deformationen[1]) für diesen Fall:

$$\frac{1}{n_o^2}-\frac{1}{n_o^{0\,2}} = \left(p_{13}-\frac{p_{11}+p_{12}}{2}\right)z_z$$
$$\frac{1}{n_e^2}-\frac{1}{n_e^{0\,2}} = (p_{33}-p_{31})\,z_z,$$

wo die p_{hk} die „elastooptischen Konstanten" bedeuten; oder auch:

$$n_o - n_o^0 = \frac{n_o^3}{2}\left(\frac{p_{11}+p_{12}}{2}-p_{13}\right)z_z$$
$$n_e - n_e^0 = \frac{n_e^3}{2}(p_{31}-p_{33})\,z_z. \qquad (6)$$

Sollen also Havelocks Gleichungen (5) richtig sein, so muß gelten:

$$\frac{n_o^4}{(n_o^2-1)^2}(2p_{13}-(p_{11}+p_{12})) = \frac{n_e^4}{(n_e^2-1)^2}(p_{31}-p_{33}). \qquad (7)$$

Für Quarz folgt aus meinen Messungen[2]) (für *Na*-Licht):

$$2p_{13}-p_{11}-p_{12} = 0{,}13,\quad p_{31}-p_{33} = 0{,}16,$$

und mit $n_o = 1{,}5442$, $n_e = 1{,}5533$ ergeben sich für die Ausdrücke auf der linken und rechten Seite von (7) die Werte

0,384 bezw. 0,465.

1) Vgl. F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik, S. 467, 473.
2) Ebenda S. 484.

Für Kalkspat ist[1])

$$2p_{13}-p_{11}-p_{12} = 0{,}146,\quad p_{31}-p_{33} = 0{,}131;$$
$$n_o = 1{,}6585,\quad n_e = 1{,}4864,$$
$$\left(\frac{n_o^2}{n_o^2-1}\right)^2(2p_{13}-p_{11}-p_{12}) = 0{,}361,$$
$$\left(\frac{n_e^2}{n_e^2-1}\right)^2(p_{31}-p_{33}) = 0{,}437.$$

In beiden Fällen ist also die Bedingung (7) nicht erfüllt, wenngleich die Abweichungen nicht sehr groß sind und beim Kalkspat allenfalls noch auf Ungenauigkeiten in den dort besonders schwierigen Bestimmungen der p_{hk} geschoben werden könnten.

Insgesamt ergibt sich aus den vorstehenden Ausführungen, daß nach den bisher vorliegenden Beobachtungen auch die durch elastische Deformationen hervorgerufene Doppelbrechung, bezw. die durch solche verursachte Veränderung der natürlichen Doppelbrechung, nicht durch die bloße Änderung der Anordnung der Moleküle erklärt werden kann, daß vielmehr die Moleküle dabei auch innere, die Elektronenschwingungen beeinflussende Änderungen erfahren müssen.

1) Ebenda S. 484.

(Eingegangen 29. März 1908.)

Über Wechselstrompermeabilität.

Von L. Schames.

Anläßlich einer Untersuchung über die Abhängigkeit der Permeabilität des Eisens von der Frequenz bei Magnetisierung durch ungedämpfte Schwingungen ist mir ein Umstand aufgefallen, auf den ich in der Literatur nirgends einen Hinweis gefunden habe, und den ich deshalb für wert erachte, an dieser Stelle besprochen zu werden.

In den Arbeiten nämlich, die sich mit der Abhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz bei gedämpften Schwingungen befassen[1]), ist die Wechselstrompermeabilität aus mehr oder minder komplizierten Beziehungen ausgerechnet, und der Wert dieser Permeabilität ist dann immer nur ein Mittelwert der Permeabilitäten, die während einer Periode durchlaufen werden. Dieser Wert läßt sich daher nicht ohne weiteres mit der Gleichstrompermeabilität vergleichen. In Figur 1 stellt μ_G die Kurve der Permeabilität für weiches Eisen dar, wie sie sich aus der Tabelle von Kohlrausch[2]) ergibt, μ_w hingegen

1) S. John, Phil. Mag. **38**, 425, 1894; **39**, 297, 1895; J. Klemenčič, Wien. Ber. **103** (2c), 205, 1894; Varley, Phil. Mag. **3**, 500, 1902.
2) Kohlrausch, Praktische Physik. Tabelle 37, S. 453.

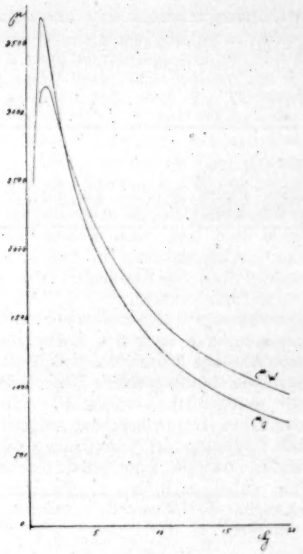


Fig. 1.

ist eine Kurve, deren einzelne Punkte als Mittelwerte berechnet sind, unter der Annahme eines sinusförmigen magnetischen Wechselfeldes. Für die effektive Feldstärke $\mathfrak{H} = 10$ ($\mathfrak{H}\,\mathrm{max} = 14{,}1$) zum Beispiel, variiert alsdann die Permeabilität während einer halben Periode nach der Kurve, wie sie Figur 2 zeigt. Hieraus folgt als Mittelwert 1520, während für Gleichstrom $\mu_G = 1300$ ist. Aus der Figur 1 ersehen wir die charakteristischen Unterschiede zwischen den beiden Kurven: das Maximum von μ_w liegt etwa 15 Proz. unter dem Maximum von μ_G, die Kurven durchschneiden sich bei $\mathfrak{H} \sim 2{,}8$ und trennen sich dann um etwa 20 Proz. Bei sehr großen Feldstärken müssen sie sich dann asymptotisch wieder nähern. Je weicher das Eisen ist, d. h. je höher das Maximum der Permeabilität liegt, desto ausgesprochener sind die Abweichungen und bei desto kleinerem $\mathfrak{H}$ tritt der Schnittpunkt der beiden Kurven auf.

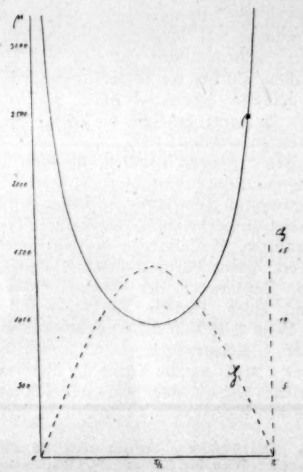


Fig. 2.

Wenn wir nun also die Abhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz kennen lernen wollen, und wenn wir eine Methode benutzen, bei der wir Mittelwerte von μ erhalten, so dürfen wir diese Permeabilität nicht mit μ_G, sondern nur mit μ_w vergleichen, ein Umstand, der bisher der Beachtung entgangen zu sein scheint.

Frankfurt a/M., Elektrotechnisches Institut des Physikalischen Vereins. März 1908.

(Eingegangen 27. März 1908.)

Über das Gesetz von Dulong-Petit.

Von P. Rohland.[1])

Obwohl Herr Wigand[2]) in bezug auf dieses Thema nichts Neues vorgebracht, sondern nur die schon von mir widerlegten Behauptungen wiederholt hat, so sehe ich mich doch genötigt, auf einzelne Punkte wenigstens nochmals einzugehen.

Ich teile nicht die Auffassung des Herrn Wigand, daß die Anwendung der Wechselwirkungen zwischen Äther und den Atomen für einatomige Gase, wie sie Herr Planck angegeben hat, bis zu der für feste Körper, wie ich sie dargelegt habe, „nur einen Schritt" bedeutet.

Ferner übersieht Herr Wigand vollständig, daß auch die Atomtheorie eine Hypothese ist, die allerdings weder widerlegt noch bewiesen werden kann, demnach erst recht eine Annahme: die verschiedenen Entfernungsgrößen der Atome untereinander.

Meine Auffassung über die Ansichten des Herrn Mie beruht nicht auf einem Mißverständnis, wie Herr Wigand meint. Ich

1) Anm. d. Redaktion: Obgleich die Redaktion der Ansicht ist, daß die letzte Äußerung des Herrn Wigand durchaus das Richtige traf und der unbefriedigenden Erörterung den richtigen Abschluß gab, erteilen wir Herrn Rohland auf seinen ausdrücklichen Wunsch hin nochmals das Wort, da es der Gepflogenheit der Redaktion entspricht, bei polemischen Erörterungen beide Parteien je zweimal zu Worte kommen zu lassen. Da dies hiermit geschehen, schließen wir nunmehr die Diskussion.

2) Diese Zeitschr. **9**, 66, 1908.

habe ziemlich wörtlich zitiert[1]): in dem Vortrage von Herrn Mie[2]) heißt es:

„Wir wollen uns nun also vorstellen, daß die greifbare Materie aus einer ungeheuren Menge kleiner Partikelchen aufgebaut ist, deren Größe sehr klein ist gegenüber ihrem gegenseitigen Abstande."

Mir scheint aber für dieses ganze Thema es unwesentlich zu sein, ob der Abstand zwischen den Atomen größer oder kleiner angenommen wird; die Wechselwirkungen zwischen Äther und den Atomen würden im einen wie dem anderen Falle stattfinden.

Im übrigen ist das Dulong-Petitsche Gesetz zurzeit in ein Stadium getreten, das schon viele andere Naturgesetze durchgemacht haben; es stellt sich immer deutlicher heraus, daß es mindestens zu eng gefaßt ist.

Die Versuche, es mit zahlreichen Ausnahmen, Unterschreitungen und Überschreitungen in bezug auf

H, F, O, S, P, B, Si, C, Be,
und *Fe, Mg, Mo, Ni, Tl, Ti*

gelten zu lassen, oder eine Temperaturfunktion einzuführen, verstärken nur die Bedenken gegen seinen jetzigen Ausdruck.

Bestätigen sich die Vermutungen der Physiker[1]), daß das Dulong-Petitsche Produkt nur innerhalb eines bestimmten Temperaturgebietes das gleiche ist, so wird dann auch der notwendige Schluß in bezug auf seine Bedeutung bei der Atomgewichtswahl zu ziehen sein.

Indem man aber zur Erklärung auf die Wechselwirkungen zwischen dem immateriellen Äther und den materiellen Atomen zurückgeht, ist wenigstens sicherlich eine Vertiefung der Annahmen und unserer Vorstellungen über die Konstitution der festen Körper erreicht worden.

Gerade die Tatsache, daß das Dulong-Petitsche Gesetz für jedes einzelne Element nur für eine bestimmte Temperatur Gültigkeit besitzt, scheint mir eine Stütze dieser Annahmen zu sein; diese Wechselwirkungen, die von der Temperatur beeinflußt werden, bedingen die jetzt immer mehr hervortretenden Unstimmigkeiten des Dulong-Petitschen Gesetzes.

1) Diese Zeitschr. **8**, 512, 1907.

2) G. Mie, Die neueren Forschungen über Ionen und Elektronen. Vorträge, gehalten im Ferienkurs in Greifswald. S. 58.

1) Ann. d. Phys. **16**, 551, 1905; **23**, 61, 1907.

Stuttgart, Institut f. Elektrochemie u. technische Chemie der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 2. März 1908.)

BESPRECHUNGEN.

Bernhard Hell, Ernst Machs Philosophie. Eine erkenntniskritische Studie über Wirklichkeit und Wert. 130 S. Stuttgart, Fr. Frommann. 1907. M. 2,50

In der heutigen Zeit, wo auf dem Boden der exakten Wissenschaft eine eigene Philosophie entstanden ist, erhebt sich die Aufgabe, einen Zusammenhang zwischen der neuen Naturphilosophie und der alten historisch gewordenen Philosophie oder Weltanschauungslehre herzustellen. Als ein Versuch einer solchen Verständigung und Auseinandersetzung ist die vorliegende Schrift zu begrüßen. Der Verfasser, der ursprünglich Naturwissenschaftler war, ist ein Schüler des Philosophen Heinrich Rickert, der in eigenartiger Weise die Erkenntnistheorie mittels der Ethik, die Wirklichkeit auf den Wertbegriff fundiert, und unterzieht von diesem Standpunkte aus die Philosophie Ernst Machs einer ausführlichen Kritik. Mag man auch öfters dem Autor hierbei nicht zustimmen, so ist die Lektüre der Studie doch philosophisch interessierten Naturwissenschaftlern wohl zu empfehlen, zumal auch die zeitgenössische naturphilosophische Literatur recht eingehend benutzt wurde. F. Jüttner.

Adolf Stöhr, Philosophie der unbelebten Materie. Hypothetische Darstellung der Einheit des Stoffes und seines Bewegungsgesetzes. XIV und 418 S. Leipzig, Joh. Ambros. Barth. 1907. M. 7,—; geb. M. 8,—

Das vorliegende Buch ist ein sehr eigenartiges Werk. Der Verfasser, der a. ö. Professor der Philosophie an der Universität Wien ist, gibt in ihm eine rein mechanisch gehaltene Atomistik der physikalischen und chemischen Vorgänge. Als Grundbegriff verwendet er hierbei entsprechend dem Machschen Ökonomieprinzip ein Uratom mit einem Minimum von Eigenschaften. Er operiert daher „mit kleinsten Teilchen, die gar keine anderen Eigenschaften haben als Ausdehnungsgröße einer Qualität x (die aber nicht in Undurchdringlichkeit besteht) und Geschwindigkeit; die sich wechselseitig nur im Falle der Berührung in mindestens einem Punkte nach einem einzigen Gesetze in der Bewegung bestimmen, ohne sich aus der Ferne angezogen zu haben und ohne sich aus der Nähe noch vor der Berührung abzustoßen" (Vorwort S. IV).

Über seine Art der Behandlungsweise erklärt der Verfasser selbst (Vorwort S. VIII und

IX) folgendes: Die Auswahl der Probleme erfolgte durchaus nach dem rein methodologischen Gesichtspunkte und aus dem Interesse der reinen Hypothetik um ihrer selbst willen, also nicht aus dem physikalischen, sondern aus dem philosophisch konstruktiven Bedürfnisse heraus. Es wird keine Erkenntnis, sondern nur eine Symbolkonstruktion zu bieten versucht. In dieser Weise aufgefaßt, ist die Hypothetik der Materie ein Teil der Philosophie, der bisher allerdings stark vernachlässigt wird.

Sucht man nun ein Urteil über diese eigenartige Problemstellung zu gewinnen, so muß man die Zulässigkeit einer solchen hypothetischen rein konstruktiven Physik ebenso wie die etwa der nichteuklidischen Geometrien ohne weiteres einräumen; denn die Wissenschaft ist frei und kann jede Aufgabe zu ihrem Gegenstande machen. In seinem Urteil über die Ausführung des Gedankens durch den Autor muß der Referent den einleitenden Teil von dem Hauptteil scheiden. Der allgemeine Teil, d. h. besonders die ersten 100 Seiten des Buches, ist oft recht scharfsinnig und anregend, wenngleich der Leser sehr vorurteilsfrei sein muß und sich auch durch die schwierige Terminologie nicht abschrecken lassen darf. Vermißt wird hier jedoch oft die Heranziehung der bezüglichen Literatur, z. B. der hydrodynamischen Theorie der Gravitation nach C. A. Bjerknes und A. Korn, der Elektronentheorie und der Anschauungen Lockyers über die Entwicklung der Elemente. Ferner müßten die Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, ebenso wie in der kinetischen Gastheorie, nicht verbal, sondern in mathematischer Form durchgeführt werden, da man nur dann vor Irrtum geschützt ist.

Der ganze Hauptteil des dicken Bandes dagegen, der in breiter Form die speziellen Anwendungen, zumal auf Astronomie, Elektrizitätstheorie und Optik, gibt, ist höchstens als ein „physikalischer Roman" ähnlich wie die kartesische Physik zu bezeichnen. Fast alle Ableitungen sind nur qualitativ, und im übrigen hat den Verfasser dort, wo die Beziehungen zur Erfahrung enger waren, der physikalische Takt oft völlig verlassen. Ein Beispiel für viele möge genügen: auf S. 195 stellt der Autor als Aggregate sechster Ordnung nebeneinander: feinsten Staub, feinsten Rauch, Öle und ölige Flüssigkeiten, ätherische Flüssigkeiten und flüssiges Quecksilber, während die anderen Flüssigkeiten, insbesondere das Wasser, als Aggregate fünfter Ordnung angesehen werden. Wenn nun auch die Prädikate „richtig" und „falsch" auf die Hypothetik des Autors nicht angewandt werden dürfen, so war er doch an das Vorbild der wissenschaftlichen Physik gebunden. Da er sich jedoch allzuweit von diesem entfernte, so ist der Hauptteil seines Buches nach Ansicht des Referenten für die eigentliche Wissenschaft völlig wertlos geworden. F. Jüttner.

S. P. Thompson, Die dynamoelektrischen Maschinen. Ein Handbuch für Studierende der Elektrotechnik. 7. vollständig umgearbeitete Auflage. Übersetzt von K. Strecker u. F. Vesper. I. Band: Die Gleichstrommaschinen. gr. 8. XXIII u. 895 S. mit 753 Abbildungen und 30 großen Figurentafeln. Halle a. S., Wilh. Knapp. 1907. M. 26,—

Dieses umfangreiche Werk über Dynamomaschinen liegt jetzt in seiner ersten Hälfte abgeschlossen vor. Es zeichnet sich besonders durch eingehende Würdigung der physikalischen Grundlagen aller auftretenden Erscheinungen aus, daneben sind aber auch die praktischen Erfordernisse gebührend hervorgehoben. Großes Gewicht ist auf die Darstellung der historischen Entwicklung aller Einzelheiten gelegt, während die mathematischen Formulierungen durchweg auf ein geringes Maß beschränkt sind. Eine größere Reihe von praktischen Beispielen, von Erfahrungs- und Durchschnittswerten, sowie besonders von guten Konstruktionszeichnungen sichern dem Buche den Platz, den es sich in seinen bisherigen Auflagen erworben hat.

R. Rüdenberg.

Berichtigung.

In der im letzten Hefte dieser Zeitschrift **9**, 245, 1908 erschienenen Mitteilung des Unterzeichneten findet sich in der Überschrift ein verwirrender Irrtum: Es soll nicht heißen: „Zur Nomenklatur der Thoriumverbindungen", sondern: „Zur Nomenklatur der Thoriumzerfallsprodukte". Der Inhalt der Notiz wird wohl aber schon dem Leser gezeigt haben, daß es sich um irgendwelche chemischen Verbindungen nicht handeln sollte. Otto Hahn.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Gerhard Just für physikalische Chemie und Elektrochemie, an der Technischen Hochschule Hannover Dr. G. Keppeler (bisher Privatdozent für Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt) für den Unterricht in der Keramik.

Verliehen: Dem Privatdozenten für Berechnung von Wechselstrommotoren an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Georg Hilpert der Titel Professor.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität München Dr. Leo Graetz zum ord. Professor der Physik und Elektrizität daselbst.

Gestorben: Der dänische Physiker Professor Paul La Cour von der Hochschule zu Askov.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.